CLASICE DE ŞTIINŢĂ sxs

Biblioteca „Runivers”

EDIȚIE

SI COMENTARII

B. M. KEDROVA

EDITURA Academiei de științe a URSS Moscova „I960

Biblioteca „Runivers”

SERIA „CLASICE ȘTIINȚEI”

Fondată de academicianul S. I. Vavilov

I O» Yu. Schmidt I

Biblioteca „Runivers”

SIMBOLURI EDITORIALE

θθ

{ } - parantezele (paranteze) includ acele cuvinte, în special acele titluri care nu sunt în original și adăugate de editori.

< > — acele cuvinte și expresii care au lipsit în textul original al lucrării, dar au fost adăugate de autor în edițiile ulterioare sau atunci când au fost traduse într-o limbă străină, sunt cuprinse între paranteze unghiulare.

- înseamnă că acest loc din text este urmat de comentariul editorial plasat în acest volum (suplimentar).

[55] — numerele cuprinse între paranteze drepte indică paginile sursei literare în care a fost publicată această lucrare și din care este reprodusă în această carte.

{17] - numerele îngroșate și dintre paranteze pătrate indică numărul de înștiințări din Fundamentals of Chemistry.

ANEXĂ

(PARTEA OPȚIONALĂ)

La

{ADUTĂRI DIN LUCRĂRILE CARE AU SERVIT PREGĂTIREA LA DESCOPERIREA LEGII PERIODICE}

(1855-1863)

1 k

ISOMORFISM ȘI HOMEOMORFISM

{rezumat al disertației compilat de D. I. Mendeleev}

eu

Legea unității formelor Haüy; primele excepții de la aceasta, teoria implicării lui Beudant; Cercetarea lui Fuchs

Primele idei clare despre relația dintre forma cristalină și compoziția chimică se găsesc în Haüy1. Conform teoriei sale: molecules élémentaires, sau atomi de corpuri simple, alcaline și acide, constituie molecule integrantes, adică atomi complecși care formează o formă cristalină specifică pentru fiecare compus particular al moleculelor élémentaires. Prin urmare, atunci când rămân aceleași particule elementare, nici particulele integrale, nici formele cristaline nu se schimbă și invers: din egalitatea formei cristaline, adică particulele integrale, se poate concluziona că particulele elementare sunt aceleași și, de asemenea, din diferența de particule elementare urmează diferența de formă și invers. O excepție este posibilă numai pentru corpurile care sunt în forme limitative, de exemplu, sub formă de cub, octaedru etc. Pe baza acestui fapt, Haüy a introdus următoarele legi în mineralogia sa:

1) forma principală de cristal nu poate fi schimbată fără

1 G-en Haüy. Traité de Minéralogie, 1801, 45.

modificări de compoziție; 2) cu fiecare variabilă din compoziție, se schimbă și forma [(1), v. 1, p. 32)].

Haüy nu a recunoscut alte excepții de la legile sale, cu excepția corpurilor care sunt în formele ultime. Deci, arragonitul din sistemul său este atribuit unui număr de corpuri puțin studiate [(1), vol. IV, p. 333], deoarece Haüy nu a crezut studiile (p. 70) ale lui Klaproth'a2, Vauquelin'a3 Thenard'a, care arătau că compoziţia ar-ragonitului este aceeaşi cu cea a spatarului calcaros. Haüy, împreună cu Bogp'om și Kuksin'om, credea că arragonitul conține un fel de impuritate permanentă și a numit forma dublă a varului carbonic un fenomen fără cauză, care este respins de bunul simț [(1), vol. IV, p. 348]. După 11 ani,5 Haüy a recunoscut această unitate a compoziției elementare în aragonit și spatar calcaros, convins de analizele și experimentele exacte ale lui Biot și Thenard'a6, dar a respins unitatea structurii atomice a acestor două minerale (adică izomeria acceptată, nu dimorfism). Cu toate acestea, tocmai prin acest fapt Haüy a recunoscut neuniversalitatea legilor sale. Prin urmare, în cea de-a doua ediție a mineralogiei sale7, a trebuit să schimbe atât legile fundamentale, cât și planul sistemului. La început, a considerat compoziția și forma ca fiind în legătură constantă, neschimbătoare, acum a început să pună forma cristalină mai presus de toate, în timp ce compoziția chimică a început să fie recunoscută ca o trăsătură greu de studiat și schimbabilă. Prin urmare, multe corpuri de compoziție elementară foarte diferită sunt conectate în noul sistem Haüy, atunci când au aceeași formă cristalină [(7), vol. 1, p. XIII]. Dar, în același timp, Haüy a respins direct

2 Klaproth. Metoda catalogului, I, 320.

3 Vauquelin. Ann. du Muséum d'Histoire naturelle, IV, 405.

4 Kyrda n. Elemente de mineralologie, I, 88.

5 Hayy. Sur TArragonite, 1812 (Ann. d. Chim, et de Phys. (3) XXIII, 267).

6 Biot et Thenard. nouv. Taur. d. Sciences de la Soc. Filomat., I, 32.

7 Hayy. Traite de Mineralogie, Sec. edit., 1822.

posibilitatea aceleiași forme cristaline pentru corpuri de compoziție diferită [(7), vol. I, pp. 37-44]. Pentru a explica diferența de compoziție a aceluiași mineral, Haüy a avut tendința [(7), vol. I, p. 44] să accepte teoria implicării, frumos și în timp util propusă de Beudant'oM.

Beudant a încercat cu teoria sa să explice cazurile cunoscute atunci de unitate a formelor cu o diferență de compoziție, cazuri care contraziceau a doua lege a lui Haüy.

Werner8 a remarcat, de asemenea, că apatita și minereul de plumb verde, care sunt diferite ca compoziție, au o formă cristalină similară. Leblanc în 17879 a constatat că diferite amestecuri de cupru și vitriol de fier au cristalizat în aceleași forme și că amestecul de oxid de fier nu a perturbat deloc forma alaunului. Vauquelin în 17978 a observat constanța formei de alaun cu conținut variabil de amoniac. Berthier și Wollaston 10 au remarcat asemănarea formelor de calcar, fier și bitterspars. Gay Lussac în 18168 a observat creșterea cristalelor de alaun stâncos într-o soluție de amoniac. În plus, erau cunoscute multe minerale cu forme și proprietăți constante, dar cu o compoziție foarte variabilă, precum piroxenii, hornblenda, granate.

Aceste fapte, pentru a le explica, l-au chemat pe Vedan la o serie de studii, al căror rod a fost o teorie pe care am numit-o teoria implicării.

1817 17 februarie Beudant a citit prima notă11 pe acest subiect la Academia de Științe din Paris. De fapt, el a adoptat punctul de vedere al lui Haüy, considerând asemănarea formelor ca o consecință a cristalizării aceleiași substanțe. Dar în plus, el

8 N. Corr. Geschichte d. Chemie, B. II. — Scheerer, L iebig, Wõhleru, Corr. Handworterbuch d. Chim., B. IV, Isomorpbismus.

9 Leblanc. Călătorie. d. Fiz., XXXI, 96.

10 Berthier et Wollaston. Schweigg. Jurnal., XXIV, 112.

11 Beudant. Ann. d. Chim și d. Fiz., IV, 72.

El credea că fiecare corp care se cristalizează este mai mult sau mai puțin capabil, fără a-i perturba forma, să accepte sau să antreneze particule ale altui corp. Deci, sulfatul de fier poate, în timpul cristalizării, antrena o parte din sulfatul de cupru fără a-și schimba forma. Aceasta explica toate excepțiile de la a doua lege a lui Haüy cunoscute până atunci. Pe baza acestui punct de vedere, Haüy a recunoscut cauza asemănării formelor diferitelor piroxeni ca var silicic, „găsit în toate soiurile [(7), v. 1, p. 44 etc]. Wollaston12, fiind deplin de acord cu teoria lui Beudant, citat mai târziu13 Beudant, pentru a-și confirma teoria și a înțelege legile formării cristalelor, a făcut multe experimente și, deși la început a încercat să explice prin teoria sa fenomenele nou descoperite de similitudine a formelor cu o diferență de compoziție, totuși, în mineralogia sa a recunoscut pe deplin posibilitatea unor forme identice fără cristalizarea aceluiași corp.

Experiența în apropierea morții a lui Gehlen a servit în mod clar la infirmarea teoriei lui Beudant, în același timp a respingând teoria lui Haüy. Geh-len'y a reuşit să obţină azotat de sodiu sub formă de nitrat de potasiu8. Fuchs, pe baza acestui fenomen și a fenomenelor cunoscute

anterior, a recunoscut posibilitatea invarianței formei atunci când o componentă este înlocuită cu alta de tip cunoscut. Astfel, în experimentul lui Gehlen, Kali înlocuiește sodiul fără a-și schimba forma. Fuchs a numit astfel de înlocuitori unul pentru altul înlocuitori (vicarilrende Bestandtheile). Recunoscând viceregnatul varului și oxidului de fier, Fuchs a explicat compoziția Gehlenit'a nou studiată.

12 Wollaston, Ann. d. Chim și d. Fiz., VP, 393.

13 Beudant. Ann. d. Chim și d. Fiz., VIII, I.

14 Beudant. Traité élémantaire de Minéralogie, 1824, p. 246.

15 Fuchs. Schweigg. Călătorie. f. Chim. u. Fiz., 377.

II

Izomorfismul conform studiilor lui Mitscherlich și școlii sale

În ceea ce privește forma și compoziția, Fuchs a fost precursorul lui Mitscherlich. La 9 decembrie 1819, a citit o notă la Academia de Științe din Berlin despre asemănarea formelor sărurilor de fosfor și arsen cu aceleași baze16 și mai multe roluri de sulfat cu baze diferite. Curând a generalizat acest fenomen și l-a confirmat cu exemple din regnul mineral. Mitscherlich a numit astfel de corpuri cu forme cristaline similare izomorfe, iar acele componente care disting astfel de corpuri sunt izomorfe (Isomorphe). Aceste investigații au servit la limitarea celei de-a doua legi a lui Haüy; chiar prima lege, zguduită de diferența de formă a carbonatului de var și a azotatului de sodiu, pare să fie în cele din urmă infirmată de descoperirea lui Mitscherlich'oM prin forma dublă a sulfului17, în care era imposibil să presupunem nici una dintre ele. izomeria sau orice altă diferență de compoziție decât Haüy [(7), vol. 1, p. 466], în urma lui Davy18, a încercat să explice dimorfismul.

Explorând diverse solide izomorfe, Mitscherlich a dedus legi; 1) legea apropierii formelor. Corpurile izomorfe, aparținând aceluiași sistem cristalin și având un raport apropiat de axe (de obicei aceeași trecere a frunzelor și combinații similare), diferă mai mult sau mai puțin prin formă. Această diferență dispare pentru corpurile unui sistem obișnuit. Se schimbă odată cu diferența de temperatură, pentru că atunci se schimbă unghiurile și, prin urmare, poate crește și scădea. 2) Legea amestecurilor izomorfe. Izomorfii sunt capabili nu numai să formeze corpuri

16 Mitscherlich. Sur la relație care există între la forme cristaline și les proportions chimiques. Ann. d. Chim și d. Phys., 1820, XIV, 172.

17 Mitscherlich. Ann. d. Chim și d. Fiz., 1821, XIX, 350.

18 Davy. Elements de Philos, chim. Traduct., 1813, 627.

cu forme apropiate (izomorfe), dar și în toate privințele posibile se înlocuiesc, aproape fără a schimba forma; în caz contrar: corpurile izomorfe în toate deplasările posibile sunt capabile să formeze cristale cu axele apropiate de axele ambelor corpuri izomorfe. 3) Legea aceleiași structuri atomice. Izomorfii și corpurile izomorfe au un număr egal de atomi aranjați identic, adică aceeași structură atomică. 4) Legea dimorfismului. Cu aceeași structură atomică, corpurile apar uneori sub forme diferite, din cauza dimorfismului. Mitscherlich a considerat motivul izomorfismului corpurilor simple ca fiind aceeași formă a atomilor lor, iar motivul izomorfismului corpurilor complexe este izomorfismul celor simple. Astfel, din izomorfismul calcarosului și al zăbrelor de fier, se poate concluziona că fierul și calciul, oxidul feros și varul sunt izomorfe.

Semnificația acestor legi pentru studiul structurii atomice a corpului și pentru explicarea compoziției substanțelor minerale a fost evaluată de la bun început de către Berzelius1E, iar ulterior aplicată de acesta cazului. Primele aplicații ale legii amestecurilor izomorfe au fost făcute de H. Rose1920 pentru piroxen, Bonsdorff'oM21 pentru amfibol și Wachtmeister'oM22 pentru granate. Amestecuri izomorfe artificiale de săruri solubile au fost studiate cu mare atenție de către Rammelsberg'oM23. Aplicarea legii aceleiași structuri atomice și-a găsit un loc de cinste în determinarea echivalentului multor corpuri simple, precum arsenicul, titanul, iridiul, paladiul, beriliul24.

19 B e г Z e 1 i i s. Pogg. Ann., XII, I. Die Anwendung d. Lõthrohrs und Lehrbuch d. Chim., übers. Wohler, 1836, V, 38.

20 H. Trandafir. Congres Vetensckaps Acad. Handb., 1820; Schweigg. Jurnal., XXXV, 66; Gilbert. An., LXXII, 51.

21 Bonsdorff. Congres Vetenskaps Acad. Handb., 1821, Schweigg. Journ., XXXV, 149, Ann. d. Chim. et. d. Fiz., XX, I.

22 Trolle – Wachtmeister. Congres Vetensckaps Acad. Handb., 1823; Pogg. An., II, I.

23 Rammelsberg. Pogg. Ann, 1854, XGI, 321–354.

24 Berzei iu s. Lehrbuch d. Chim., übers. Wohler, 1836, V, 84, 113 etc.

Dependența izomorfismului corpurilor complexe de izomorfismul corpurilor elementare a fost ulterior confirmată de multe descoperiri, de exemplu, izomorfismul oxidului de crom cu corindon, oxid de staniu și titan sub formă de brookit25. Aceeași dependență ia permis lui Graham să compună sistemul său natural de corpuri simple26.

Corpurile izomorfe, pe lângă asemănările de formă și compoziție, sunt similare în multe proprietăți fizice, ceea ce se observă în mod deosebit în amestecurile artificiale23. Kenngott27 a arătat raportul durității corpurilor izomorfe. Proprietățile optice ale corpurilor izomorfe sunt, de asemenea, similare în multe privințe. Astfel, izomorfismul face posibilă armonizarea caracteristicilor morfologice, chimice și fizice, adică duce la un sistem natural de minerale.

III

Volume specifice de corpuri izomorfe, conform cercetărilor lui Kopp

Korr și Schroder au arătat că corpurile izomorfe au volume specifice apropiate, adică că izomorfismul este o consecință a strângerii mărimii volumelor aparținând fiecărui atom (adică un atom împreună cu atmosfera sa). Volum specific (speci-fisches Volum28 sau Aequivalentvol29 sau Atomvolum30,

25 Daubree. gompt. rend., XIX, 227.

26 Graba m–O 11 o's Lebrbuch d. Chim. I, 1844, 646.

27 Kenngolt. Jahrbuch d. geolog. Reichsanst. 1852, 4, 104. Die Forschritte d. fizica v. Krõnig, 1852.

28 I. K op p. Pogg. Ann., LVI, 371

29 H. Schroder. Pogg. Ann., L, 552.

30 Otto. Lebrbuch lui Graham-Otto d. Chim. I Aufl. To pp în primele sale scrieri: Pogg. Ann. 1831, XLVII, 133. - Liebig. u. Wohler. Ann. XXXII, 207; XXXVI, eu, Pogg. Ann. si urmatorul. Acest nume a fost folosit pentru prima dată de (Dumas) LII, 243, 262. Dumas. Traite de Chimie appliquée aux arts (26), 545.

sau Molecularvolum31) este raportul dintre volumele în care corpurile sunt interconectate. Volumul specific este egal cu echivalentul împărțit la greutatea specifică sau unitatea împărțită la Atomzahl (numărul de atomi)32.

În ceea ce privește volumele specifice ale corpurilor izomorfe, Kopp a dedus următoarele:

1) Pentru corpurile izomorfe (având forme similare și structură atomică similară), volumele specifice sunt mai mult sau mai puțin apropiate33, adică: a) echivalentele corpurilor izomorfe sunt legate între ele (aproape) ca greutăți specifice33, spațiu34 și c) numărul de atomi dintr-un volum egal este același pentru corpurile izomorfe32. Cu toate acestea, asemănarea unor volume specifice nu arată încă izomorfism.

2) Diferența medie aritmetică (adică diferența împărțită la jumătate din suma) volumelor specifice ale corpurilor izomorfe este cu atât mai mică, cu atât formele corpurilor izomorfe sunt mai apropiate. De exemplu, pentru spate:

Volumul specific pentru CaC este 230 iar unghiul romboedrului = 105° 5' AV(H = 1)36,8;

Volumul specific pentru 1/2 Ca 1/2 MgC este 201 iar unghiul romboedrului = 106° 15' AV (H = 1) 32,2;

specific pentru Yn sit este 200 și unghiul romboedrului =

\u003d 106 ° 51' AV (H \u003d 1) 32,0;

specific pentru FeC este 189 iar unghiul romboedrului =

= 107° 0' AV (H = 1) 30,2;

specific pentru MgC este 178 iar unghiul romboedrului =

= 107° 25' AV (H = 1) 28,6;

31 Berzelius. Jahresbericht, XXII; 5 usw. — Schroder. Die Volum molecular d. Ghem. Verbindungen, 1843, Mannheim.

32 Leop. Gmelin. Handbuch d. Chim. 4 Aul., 1843, I, 538 usw.

33 Kopp. Pogg. Ann., 1839, XLVII, 133; Lieb. Ann. 1841, XXXVI, I; Pogg. Ann., LII, 262. ·

34 Graham-OLo's Lehrbucb d. Ghem I, 1844, 610.

35 Corr. Pogg. Ann. LII, 262. - Liebig u. Wohler. Ann., XXXVI, I.

Volumul specific pentru ZnC este 176 iar unghiul romboedrului = 107° 40' AV (H = 1)28,1,

adică, cu cât unghiul romboedrului este mai mare, cu atât volumul specific este mai mic.

3) Prin urmare, izomorfismul nu este o proprietate absolută, ci mai degrabă una relativă, deoarece se poate distinge între apropierea mai mare sau mai mică de forme și volume specifice. Odată cu o schimbare a temperaturii, atât forma, cât și volumele specifice se schimbă, prin urmare, poate, există o astfel de temperatură la care atât formele, cât și volumele specifice devin exact aceleași.

4) Izomorfismul corpurilor compuse poate apărea fără izomorfismul substanţelor compuse30. Deci, rutilul (Ti) și piatra de staniu (Sn) sunt complet izomorfe și au volume specifice apropiate: 120 și 135, dar staniul și titanul nu sunt deloc izomorfe, deoarece volumele lor specifice sunt 101 și 57. Diferența lor este la fel de semnificativă ca și nu se întâmplă niciodată nici în corpurile dimorfe, nici în corpurile alotropice și, prin urmare, dimorfismul nu poate servi la explicarea acestui fenomen.

5) Kenngott27 a arătat că pentru corpurile izomorfe duritatea este invers proporțională cu volumele specifice. Așadar, în seria cârpășilor, duritatea cea mai mare îi aparține zincului, cea mai mică a șanselor calcaroase.

IV

Astfel, izomorfismul este proximitatea formelor de compuși cu același număr și aranjare de atomi și cu volume specifice apropiate.

Toate cercetările ulterioare în domeniul izomorfismului se referă la determinarea și explicarea: 1) gradul de apropiere a formelor, 2) apropierea formelor cu o diferență de structură atomică și 3) inegalitatea sau îndepărtarea unor volume specifice cu apropierea de formă.

36 Corr. Pogg. Ann., LIII, 446.

37 Schroder. Pogg. Ann., L, 555.

Adăugiri

În această ordine, vă prezentăm investigațiile pe care le cunoaștem.

Rețineți, în același timp, că numim homeomorfism (homõo-morphism) 1) asemănarea, dar nu apropierea (ca în izomorfism) a formelor cu asemănare sau asemănare de compoziție, 2) apropierea formelor cu structură atomică diferită (adică numărul și dispunerea atomilor) și 3) apropierea sau asemănarea formelor cu aceeași structură atomică, dar cu îndepărtarea unor volume specifice.

V

Diverse grade de apropiere a formelor. Cercetările lui Laurent

Doar corpurile cu exact aceeași compoziție elementară și, în plus, la aceleași temperaturi au (deși nu întotdeauna) o formă cristalină complet identică; cu fiecare cea mai mică modificare a compoziției, forma se schimbă și ea. Această lege a lui Haüy este confirmată în toate cele mai amănunțite cercetări noi. Să dăm două exemple.

CaCMgGFeCMriCSpec. greutateUnghiul unui romboedru
În bitterspa 38 .   52.7133.4611.132.842.917106°20'
În alte bitterpar39   52.4641.161.095.412.890106°16'
În al treilea bitterspar40   54.0245.260.79-2.878106°11'

Koksharov, investigând forma cristalină a apatitei41, a arătat că, cu o modificare foarte uşoară a cantităţii de

38 H ir zel. Bitterspat de la Trawersella.—Rammelsberg. Hand-worterbuch d. Ch. M. Aprovizionare. bd.

39 Otto. Bitterspat din Kapnia. Acolo.

40 H ir zel. Bitterspar de la Tiez.

41 Koksharov. Materiale pentru mineralogia Rusiei, partea 1, p. 331.

calitatea clorului, unele unghiuri se schimbă atât de clar încât pot arăta cantitatea de clor și mai ales prezența sau absența acestuia. Dacă nu există clor, atunci înclinarea planului final față de fețele piramidei este de 139° 42',42 dacă este prezent clor, atunci este de 139° 47'43 și 139° 54'44 în cristalele studiate, care a permis măsurători precise prin perfecţiunea zonelor.

Corpurile izomorfe au întotdeauna o diferență de formă, deși sunt apropiate, adică: 1) aparțin aceluiași sistem cristalin și 2) au un raport apropiat al mărimii axelor.

Deci, pentru luciu de fier a : b : b : b = 1,36558: 1: 1: 1, iar pentru corindon [(41), vol. 1, pp. 2 și 26] - a : b : b : b = 1,36289: 1:1:1.

Laurent a arătat că multe corpuri au o relație strânsă de axe, o structură atomică similară și volume specifice apropiate, dar aparțin unor sisteme cristaline diferite. Le-a numit paramorfe. Primele observații ale lui Laurent cu privire la acest subiect datează din ultima jumătate a ultimului deceniu45, dar cea mai completă expunere a concepției sale se găsește în lucrarea sa post-mortem The Method of Chemistry46.

Motivele care l-au servit lui Laurent drept motiv pentru derivarea conceptului de paramorfism și exemple ale esenței acestuia:

1) Dacă un romboedru la 105° este considerat izomorf cu un romboedru la 107° sau 108°, atunci când în astfel de forme există corpuri de compoziție similară, atunci de ce, cu o asemănare similară de compoziție, este un romboedru la 92° sau 91 ° nu este considerat izomorf cu un cub, adică romboedrul la 90°?

42 Koksharov. Fluorapatită din Ehrenfriedersdorf și din minele de smarald de lângă Ekaterinburg. Ibid., p. 326.

43 Koksharov; Apatită din Yumilla în Spania. Ibid., p. 326.

44 Koksharov. Apatit din mina Akhmatova și din vecinătatea lacului Lakhur. Ibid., p. 326.

43 Laurent. Compt. rupe. d. trav. d. Chim, par Gerhardt et Laurent, I, 1849, 33; Compt. rupe. d. l'Acad. d. Ştiinţă. XXIII, 267; XXVI, 632; XXVII, 134. Berz el i us. Jahresber. XXVI, 53, 1849, 17.

46 august Laurent. Metbode d. Chimie, 1854.

2*

2) Baudrimont, Breithaupt și Zippe au arătat că unghiul spatului calcaros este supus modificărilor în câteva secunde, iar Nickles47 a arătat că unghiul unei prisme rombice bimalate d'ammoniaque se modifică de la 70°55' la 73°. Dacă o astfel de modificare este posibilă pentru corpurile de exact aceeași compoziție, atunci de ce să nu presupunem o variabilitate și mai mare de formă pentru corpurile izomorfe, cu păstrarea fostului tip cristalin atunci când sistemul se schimbă?

3) Mezotipuri diferite, având o compoziție foarte asemănătoare, aparțin unor sisteme cristaline diferite, dar au unghiuri foarte apropiate, din care se poate aprecia asemănarea tipului lor de cristal. Mesolit aparține sistemului pătrat, adică unghiul prismei sale = 90°; Natrolit - la sistemul rombic și unghiul prismei = 91° 41'; Scolezit (după Rose) la monoclinoedric și prismă unghi = 91° 35' (a C, adică înclinarea axelor, = 90° 54'). Mai mult, Laurent a măsurat într-un mezotip rombic din Auvergne un unghi de prismă de 90° 45', iar în altul de la acelaşi 92° 45' şi de la Feroe 90° O'.

4.) Calist, sau salitrul obișnuit, cristalizează cu prisme rombice la 119 °, azotat de sodiu cu romboedre și prisme la 120 °. Combinația prismei primei sare cu micropinacoidul oo P oo P oo este foarte apropiată de prisma celei de-a doua. Conform experimentelor lui Beudant, o soluție mixtă a ambelor săruri, în anumite condiții, separă azotatul de calciu în prisme de la 119° la 120°.

5) NiS-f-7H cristalizează de obicei în prisme rombice, al căror unghi este aproape de 90°, apoi este izomorf la MgS-f-7H (90°38') și

ZnS-(-7H (90° 42) '). Toate aceste săruri sunt optic biaxiale: Nichele primite ÑiS -f- 7H prisme pătrate optic uniaxiale.

6) Pasteur48 a constatat că sărurile tartrice dau amestecuri izomorfe între ele, deși aparțin unui pătrat, rum-

47 de nichele. Ann. d. Chim și d. Phys., XXII, 28, 31, 37; XXIII, 104; Compt rend. d. l'Acad., XXVII, 270.

48 Pasteur. Compt» rend. d. l'Acad., XXXVI, 535, XXVII, 367; Ann. d. Chim, et Phys., XXIV, 442.

bichskoYo și sisteme monoclinoedrice. Formele sărurilor monoclino-edrice sunt însă foarte apropiate de rombice și pătrate; diferența dintre unghiurile formelor corespunzătoare nu depășește de obicei 2-3°.

7) Naphthosequadrichlorür C20H7C1 —|— Cl4 (după Laurent în le bichlorure de naphtaline chlorée C1ÜH7C1 Cl4) se izolează dintr-o soluție de alcool prin prisme monoclinoedrice și dintr-o soluție de eter prin cele rombice, a cărei bază este egală cu cele monoclinoedrice. Naphtaline quadrichlorüre C20H8 -Gl4 (le bichlorure de naphtaline C10H8-(-Gl4 Laurent'a) este similar în toate proprietățile celui precedent, iar forma sa este foarte apropiată de forma monoclinoedrică a compusului precedent, deși aparține triclinoedricului. sistem.

8) CaW și PbW aparțin sistemului pătrat, iar tungstenul RW celui monoclinoedric, dar unghiurile formelor corespunzătoare sunt destul de apropiate.

9) Gausmanit MnMn pătrat și minereul de fier magnetic FeFe din sistemul obișnuit sunt în același raport.

10) Heusser49 a obținut amoniac citrat Ám2Ci' dintr-o soluție acidă cu prisme rombice și dintr-o soluție medie cu prisme monoclinoedrice, cu aproape același raport de axe.

11) Laurent50 a observat că ambele forme de corpuri dimorfe au unele asemănări. Prismele calcaroasei și ale altor lămpi carbonice sunt de 120°, în timp ce BaC este 118°57', SrC este 118°30', PbC este 117°0' și CaC este 6° 16'.

12) Pasteur a constatat51 că cristalele de sulf eliberate dintr-o soluție foarte slabă la rece de sulfură de carbon conțin în același timp o combinație de forme ortorombice și monoclinoedrice de sulf, care apar de obicei separat.

13) În 1848, Pasteur a conturat teoria asemănării ambelor forme

49 Heusser. Pogg. Ann., 1853, LXXXVIII, 121.

50 Laurent. Compt. rupe. d. l'Acad., XXVI, 632.

51 Pasteur. Note dur la crystallisation du soufre; Compt. rend., xxvi. 48; Ann. d. Chim, et Phys., XXIV, 459; Pogg. Ann., LXXIV, 94.

corpuri dimorfe[52]. Am văzut deja exemple în acest sens la nr. 4, 7, 5, 10, I și 12.

Pentru sulful rombic, unghiul prismei este 101° 58', celelalte unghiuri sunt 128° 0' și 134° 56'.

Pentru sulful monoclinoedric, unghiul prismei este de 90° 32', cele corespunzătoare sunt 127° 58' şi 135° 9'.

Pentru spatul calcaros, unghiul prismei este de 120°, romboedrul este de 108° 5'.

Pentru arragonit, unghiul prismei este de 116° 16', romboedrul este de 105° 4', conform calculului lui Pasteur.

Strălucirea de fier are un romboedru de 86°.

În mod artificial, Fe-ul sistemului corect este de 90 °, adică cubic. Unghiul calculat OuS al romboedrului 92° 50' în luciu de cupru. GuS al sistemului corect, unghiul cubului de 90 ° este artificial.

Astfel, corpurile dimorfe au compoziție identică, proprietăți similare, volume specifice similare și forme similare (paramorfe). Uneori, cu compoziția neschimbată, forma se schimbă și mai puțin decât cu dimorfismul (nr. 2). Iconoidemorfismul Laurent a numit fenomenul formelor semiedrice drepte și stângi pe formele aceluiași corp. În același timp, o astfel de ușoară modificare a formei modifică deja unele proprietăți, în special cele optice, de exemplu, în cuarț cu un trapezoedru trigonal r și C^-, în acide dextroracemique (Weinsteinsãure) și acide lévoracemique (Traubensãure)[53]. Acest lucru justifică punctul de vedere al lui Graham'a[54] că orice schimbare de formă, chiar și cea mai mică, există doar cu o schimbare a proprietăților, chiar confirmă într-o oarecare măsură legea lui Haüy despre constanța formelor cu aceeași compoziție. Aceasta din urmă este cu atât mai confirmată de faptul că Laurent[55] a arătat asemănarea formelor unor

52 Pasteur. Rechrches surle dimorphisme, 20 martie 1848; Compt. rend., xxvi, 353; Ann. d. Chim, et Phys., XXIII, 204, 267.

53 Pasteur. Ann. d. Chim, et Phys., (3), XXIV, 442.

54 Graham. Pogg. Ann. XLVIII, 344.

55 Laurent. Compt. rupe. d. Domnul Acad. XXIII, 1846, 811.

corpuri dimensionale (de exemplu, produse metaleptice ai naftalinei și ai cinchoninei), pe care le-a numit Isoméromorphisme.

Observăm aici că Laurent a numit dimorfismul sau paramorfismul corpurilor de compoziție identică izodimorfism, iar Delafosse56 a numit paramorfismul plésiomorphisme'oM, dar ambele denumiri, ca superflue, nu au fost stabilite în știință.

Paramorfismul ca tip special de homeomorfism este asemănarea sau asemănarea formelor de corpuri cu sisteme diferite care au același număr și același aranjament de atomi și, de obicei, sunt apropiate de volume specifice.

Laurent57 a remarcat că adesea, cu o diferență semnificativă de formă, dar cu o oarecare similitudine în compoziție, unul sau mai multe unghiuri rămân constante, ceea ce este numit hemimorfism de către Laurent'oM. De exemplu:

1) Bichlorure de naphtaline C2OH8G14 și bichlorure de naphtaline bromochloré G20H5Br2, Cl4 au forme destul de îndepărtate, dar unghiul prismei primului este de 109°, iar al doilea este de 110°.

2) Nickles consideră că toate sărurile aceleiași baze organice sunt hemimorfe. De exemplu, sărurile de glicocol nu sunt izomorfe, deoarece raportul axelor:

a bc

oo R : oo R oo = 132°.

Sulfat glicocol .... 0,4244:0,3707: 1, dar ooP : ooPoo = 125°10';

Acid azotic glicocol .... 3,4122 : 2,9687 : 1, dar ooP: ooPoo = 126°15';

Glicocol de acid oxalic. . . 3,0715:2,792; 1, dar oo P : oo P oo = 132°;

Glicocol clorhidric. 1,7929:1, 557:1, dar

3) Oxalatul de metilamină are un unghi de prismă de 131o20ζ,

5® Delafosse. Compt. rupe. d. l'Acad. XXXII, 535.

57 La nient. Compt. rupe. d. l'Acad., XXVII, 134.

58 Nickles. Compt. rupe. d. trav. d. Chim, de Gerhardt et Laurent,

1849, 256. - Gerhard t. Traite de Chimie organique, I, 219.

și metilamină clorhidică 132°07, în timp ce formele lor sunt foarte diferite.

4) Nickles crede, de asemenea,59 că toate sărurile acizilor (grași) omologi sunt hemimorfe chiar și la conținuturi diferite de apă de cristalizare.

5) Sodiu paratungsten apos și sare dublă apoasă de sodiu și potasiu conform lui Laurent sunt, de asemenea, hemimorfe 60 61.

6) Laurent consideră că toate produsele naftalenice metaleptice sunt hemimorfe.

Astfel, când se compară două corpuri prin diferența {și prin} apropierea formelor, corpurile pot fi distinse:

1) Absolut identic

2) Iconoidemorfă

3) Cu forme apropiate (sub izomorfism)

4) Cu forme similare (cu paramorfism)

5) Hemimorf

6) Complet diferit

Trei sisteme unice

Trei multi-sistem sau unic, dar cu forme îndepărtate

Două cu exact același raport de osie

Două cu raportul de osie apropiat

Două cu raport de osie diferit

VI

Apropierea formelor cu o diferență de structură atomică.

Date

1. Forme foarte apropiate ale sistemului hexagonal: Schwefd-nichel NiS sau Ni_2S_2, Kupfernickel Ni_2As și Antimonnickel Ni2Sb6L

50 N i c k I e s et Marignac. Arhiva. d. știință” fiz. et natura. Geneva, XII, 236.

θo Laurent. Ann. d. Chim, et Phys., (3), XXI, 61.

61 Graham Otto. Lehrbuch d. Chem., 1844, 1, 619.

2. Sistem corect: pirita FeS2, Speisekobalt GoAs, Kobaltglanz CoAs GoS2, Nickelglanz NiAs-|-NiS2 și Nickel-antimonglanz NiSbNiS2. Arătați izomorfismul RS2 cu RA și RSb62 63.

3. Sistem rombic: Speerkies sau Markasit FeS2 a : b : c = = 1 : 0,75 : 1,18 și Arsenkies FeS2-]-FeAs a : b : c = 1 : 0,68 : 1,19.

4. Sistem rombic de măsurători absolut aproape identice: Kupferglanz Gu2S și Silberkupferglanz Gu2S-|-AgS.

5. © Sistem corect: artificial Gu2Sü3 și Silberglanz AgS.

6. Sistem rombic forme strâns legate de Ueberchlorsaures Kali KS! și Uebermangansaures Kali KMn64.

7. Sistem rombic: salitrul KÑ oo P = 119°, Poo = 110° și arragonit CaG oo P = 116°16', P œ = 108°27z 65 66.

8. Sistem romboedric: azotat cubic ÑaÑ-R = 106°30z, azotat de rocă KÑ-R = 106°36z66 și spar calcaros CaG-R = 105°5'. '

9. Sistem rombic: VaDp, ÑaSnÁgS64, NaMnO4 și Na2SO4

10. K și Ám (-NH4O) sunt izomorfe, ceea ce este evident din izomorfismul sărurilor lor de serie, crom și nitrat, precum și din substituția reciprocă în alaun și alte săruri duble.

I. Clorul este izomorf cu cinerod (Suap), adică. Gl și C2N, care este evident din homeomorfismul HgGl și HgGy, KG1 și KCy (p. 83).

·+·

12. Chinina Gh \u003d G20H12NO2 este izomorfă cu potasiul K, după cum se poate vedea din. ...... .4- .....

homeomorfismul KS stâncos -|- ₽eS3-j-24H și chinona GhS ₽eS3 Ts-4~ 24H alun67.

62 Rammelsberg. Lebrbuch d. Stõchiometrie, c. 241 u. sw.

63 G. Rose, M itscher 1 ich 61.

64 Mitscherlich. Ann. d. Chim, et Phys., XXIV.

65 Schaffgotsch. Pogg Ann., XLVIII, 353.

66 Frankenheim. Pogg Ann., XL, 447.

67 cu 11".

Adăugiri

13. Echivalentul hidrogenului este izomorf cu echivalentul NO4, care

văzut din homeomorfismul Nitrophenesăure C12H3O-]-H și Nitrophenesăure G12H2O -J-HO68. 2NO4

3NO4

14. Sistem monoclinoedric de măsurători apropiate: essig-săures Kupferoxyd CuO, C4H4O4 și butterrsaures Kupferoxyd CuO, C8H8O4 69.

15. Nicklés și Marignac70 consideră că toate sărurile acizilor grași (acizi omologi de Laurent C2nH2nO4) sunt homeomorfe sau conțin aceeași cantitate de apă de cristalizare.

16. Oxalsaurele Aetilamina C4H5NH2, C2O3 şi oxalsaurele metilamina C2H3NH2, C2O3 au forme asemănătoare71.

17. Sistem romboedric de forme foarte asemănătoare: corindon Al (R = 86°4'), Ilmenit FeTi, Titaneisen nTi-]-m₽e (R de la 85°40' la 86°10').

18. Sistem monoclinoedric de forme asemănătoare:72 Kobalt-blüthe Co3Ás-1-6H73, P=118°23' şi Vivianit P = 119°4'. Compoziția acestuia din urmă în stare pură este Fe3P-]-8H74, uneori în combinație cu Fe3P2-]-8H75 76 sau 2(Fe3P2 + 13H)7G.

19. Sistem monoclinoedric cu aceeași trecere a foii și forme similare:77 Spodoumen (Triphan) Li3Si2 -f--]-4ĂlSi2 (ooP = 87°) și piroxenul R3Si2 78 (œP = 87°6').

g,8 Laurent46.

6θ Lier. Erdmann, Journ. f. practica. Chim., XLVI, 118.

70 Nickles și Marignac. Arc. d. Sc. fiz. et natura. Geneva, XII, 236.

71 Nick 1 es 8.

72 G. Trandafir. Elemente der Kristallographie, 169.

73 Buchholz, Berzelius, Kersten.

74 La clopot.

75 Rammelsberg. Vivianit v. Bodenmais și New Jersey.

76 H. Struve. Vivianit v. Kertsb. Taur. fiz.-mat. Acad. Petersb." 1855, XIX, 168.

77 Naumann. Elemente der Mineralogie.

78 Dana, Silliman, Amer. Călătorie. (2), XV, 278.

20. Sistem hexagonal: Eudilyt R3Si2-|-ZrSi2—P:OP = 148°38', 2P : OP=129°2G, Beril (Be + Al) Si2 - P : OP = 150°3', 2P : OP = 130°57' și Dioptas Cu3Si2 + 3N—P : OP = 148°38',2P : OP = 129°21/79.

21. Sistem romboedric: Willemit Zn3Si - R -115° și Phenolit BeSi - R = 116°40'79.

22. LeucitK3Si24-3ĂlSi2 are aceeași formă ca Analcim T<a3Si23Ã1SÍ2 - 6H, deși diferă prin conținutul de apă.

23. Alaunul, pe lângă compoziția obișnuită ÈS + RS + 24H, este în aceeași formă cu compoziția 3RS-)-2RS3 12H80, FeS-]-+ AÍS4-27H81, 2ÑaS + 3Ã1S2 + YuH82 și Mgg + A1S3 + 22H83.

24. Sistem monoclinoedric: Epidot R3Si-|-2RSi-OP: Poo = 116°12' oo P oo : P oo=129°22' şi Orthit R3Si + RSi-OP : Poo = 116°, oo P oo : P oo = 130°48'84.

25. Sistemul pătrat a : b = 1 : 0,4393, Skapolit R3Si2—[— -¡-2Ă1SÎ, Meyonit Ca3Si2Ã1SÍ, și Wernetit Ca3Si-|-3ÂlSi85.

26. Sistem rombic a : b : c = 1 : 0,4734 : 0,6856, ooP = 129°20/ - diferite grade de staurolit: R2Si, R3Si2 si R5Si486.

27. Sistem romboedric a : b = 1 : 0,4476, R : R = 133°8'— diferite tipuri de turmaline: R3Si2-J-3RSi, R3Si2-|- 4RSi, R3Si2-f-+ 6RSÌ, RSÍ-I- 3RSi și RSi-f-4RSi86.

79 Dana. Sillim. amer. Călătorie.

8° Scacchi a găsit alaun la Solfatara în Puzzoli; analiza Dufrenois; Ram-jnelsb. Handworterb.

81 S i 11 ima n. Alaun din vecinătatea lacului Urmia din Persia. — Dana. Mineralogie, 226.

82 Thomson. Alum din sudul Peruului. Erdm. Călătorie. f. practica. Chem., XXXI, 498; Rammelsb. Handworterb.

83 Hays. Alum de la J quique din America de Sud. Berzelius Jahresbe-TÎcht, XXV, 394.

84 Kokscharo w. Verhandl. d. Kaiserl. mineral. Gesellsch., St. Petersb., 1847.

85 Rammelsberg. II Suplimentul zum Handw õrt. d. Chim., Theil d. Mineral., 135. - Hermann. Bull, de la Société natural, d. Moscova, 1852, I,

86 Rammelsberg. Lehrbuch d. crystalkunde. Berlin, 1852.

28. Prisme rombice 91° 30' diverse andaluzite: Al4Si3, R „Si7, R3Si2 și 86 R17Si13.

29. Sistem monoclinoedric cu forme asemănătoare: Ga-dolinit87. R3Si2, Datolit 3CaS'i + B+ É3Si, Sphen CaSï + C'aTi3 și Encías R4SÌ3.

30. Prisme rombice de 120° (Breithaupt'y 119°10') în combinaţie cu OP, oo P œ şi oo P oo : Gordierit R3Si2-|- 3Ã1SÍ şi As-pasiolith, situate în Norvegia lângă Kragero şi conţinând conform lui Scheerer analiza 'a88; Ã1 32,38%, Mg 8,01%, Fe 3,34% și H 6,73%, care este cel mai apropiat de formula 3RSi-|-4ílSi4-5H.

31. Prisme rombice = 130°2' în combinaţie cu oo P oo şi oo P œ: Oliviu (Ghrisolit. Peridot) R3Si89 şi serpentină din Snarum90, Monzoniberge (în Tirol), Jefferson-James und Lawrence - Gounty91 şi din Urali92. Compoziția serpentinei93 este cea mai apropiată de 2Mg3Si2-|-3MgH2, dar uneori în serpentină de la 4 la 21%. apă.

32. În compoziția piroxenilor R3Sï2 se observă un conținut variabil de apă și alumină fără modificarea formei.

33. Același lucru trebuie menționat și despre amfibolii R4Si3.

34. Multe minerale, deși își păstrează forma, se modifică semnificativ în compoziție, care în acest caz este greu de încadrat în formule chimice general acceptate: de exemplu, varietăți de mică, talc, antofilită, wen, spumă, schillerpipat, clorit, pirargilit și esmarkit etc.

87 Dana. Sillim. amer. Călătorie. (2), XVI, 96; XVII, 215.

88 Scheerer. Õfversigbt a lui K. Veten. Akad. Forbandl., III, 26; Pogg-Ann., 1846, XLVIII, 319.

89 Berzelius. Klaproth, Stromeyer u. Walmstedt.

θ° Quenstedt. Pogg Ann., XXXVI, 370.

91 Dana. Mineralogie, 309.

92 Hermann. Erdm. Călătorie. f. practica. Chim., XLVI, 222.

93 Rammelsberg. III Aprovizionare. zum Handworth. d. Chim. Theili d. Mineral., 110.

35. Sistem pătrat de măsurători apropiate: anataza Ti, hausmanit MnMn și calomel HgCl79.

36. Sistem pătrat de forme asemănătoare: brownit Mn şi cupru pirita €uS-|- FeS3 94 95.

37. Sistem monoclinoedric: augit sau piroxen, R2Sn3, C = 74°, a:b:c = 1,095:1:0,591; ooP 87°6', P = 120°29' şi Gods NaB24-10H, C = 731/2°, a : b : c = 1,100 : 1 : 0,563; ooP = 87°; P = 120°79.

38. Sistemul corect PbÑ și PbN H9Õ.

39. Zweifach schwefelsaures Kali KS-]-HS = în formă rombică este homeomorfă la sulful rombic natural S, iar în monoclinoedric, la sulful artificial monoclinoedric și feldspatul RSi 4-RSi3.

40. Sistem rombic - luciu de antimoniu SbS3, oo P = 90°45' și MgS + 7H, ooP = 90°38'79.

41. Laurent96 consideră că toate corpurile după formulele: R, R, R> RR, RS, RS, RS3 și RS-j-RS sunt paramorfe, adică. au forme similare. Unele aparțin sistemului corect: Mg, Ni, Gu, MgÃÍ, ZnÃÍ, FeFe, RR2 (franklinit), RR (fier de crom), ■Cu, MnS, PbS, ZnS, AgS, GuS, CoS-]-GoS2, GuS -]-2FeS (cuban); €uS-]-2PbS; altele la pătrat: Mη, MηMη, rombic Ă1H, BeÃl, FeH, MnH, €uS, BiS3, €uS -f- AgS și romboedric Al, Fe, ■Cr, xTi-]-y Fe, NiS, Pb, Ca, H, MgH, CuS și CdS. (Vom descrie citate din acest capitol [VI, nr.]).

VII

Apropierea formelor cu o diferență de structură atomică.

Teorii ale adepților lui Mitscherlich

Aderând la legea Mitscherlich'oBa a asemănării structurii atomice cu proximitatea formelor, Berzelius97 și multe altele

94 Co. clopot.

95 de nichele. Erdm. Călătorie. f. practica. Chem., XLV, 374.

96 Laurent. Compt. rupe. d. l'Acad., XXVII, 13446.

97 Berzelius. Lehrbuch d. Chim.

a propus înjumătățirea cotelor unor corpuri simple pentru a explica homeomorfismul multor corpuri [VI, nr. 1, 23, 4, 5 și 6} prin uniformitatea structurii atomice. Într-adevăr, merită împărțit echivalentul de antimoniu și arsenic la jumătate, pentru a explica, prin aceeași structură atomică, toate cazurile de homeomorfism, unde 2S înlocuiește Sb și As, ca, de exemplu, în NiS și Ni2As etc. [VI, nr. 1, 2 și 3]. Exact în același mod, împărțind echivalentul argintului în jumătate, explicăm VI, nr. 4 și 5, și împărțind Gl la jumătate, VI, nr. 6. Așadar, trebuie să împărțim în jumătate echivalenții lui As, Sb, Ag şi Gl. Această împărțire este cerută nu numai de legea asemănării structurii atomice, ci și de o comparație a capacității termice specifice a echivalentului acestor corpuri cu capacitatea termică specifică a altor corpuri simple, dar pentru sulf și arsen și volume specifice ale vaporilor lor [(61), 1-484, 489, 513] . La împărțirea echivalenților lui As, Ag și Gl, echivalenții lui J, Br, F, H, K, Na, Am, N ar trebui, de asemenea, împărțiți la jumătate, deoarece primele trei elemente din mulți compuși sunt izomorfe față de ultimul, dar apoi câștigul în acordul capacității specifice de căldură și volumului specific de vapori și, prin urmare, o astfel de diviziune, aducând numai beneficii private, nu a putut fi pe deplin stabilită în știință.

Pentru a explica homeomorfismul lui KÑ și CaG [VI, №№ 7, 8J G. Schaffgotsch98 99 acceptă teoria (Wasserstoffsăure) a acizilor hidrogen și împarte echivalenții K., Na, Ag și N la jumătate, deoarece atunci homeomorfismul lui ambii compuși se explică ca izomorfism: KNO3 (KO , NO2, K2O, N2O5 = 2KNO3) și GaGO3.

Pe de altă parte, Clarke”, acceptând și teoria acizilor hidrogen, își propune să nu împartă, ci să dubleze echivalenții de Na și Ag (și deci atât K cât și Am), pentru a explica homeomorfismul lui ÑaS și BaAÏn. VI, Nr. 9], deoarece atunci compoziția sărurilor numite va fi similară cu Na, S2O8 și Ba, Mn2O8.

98 Graf Franz Schaffgotsch. Pogg. Ann., 1839, XXVIII, 335.

99 Clarke în disertația sa Despre o dificultate în izomorfism etc.

Aceste trei încercări arată dorința de a armoniza compoziția corpurilor homeomorfe cu legile lui Mitscherlich, dar ele, pe de o parte, se contrazic în mod clar (teoriile lui Schaffgotsch și Clarke), pe de altă parte, implică o schimbare a magnitudinea echivalentului multor alte corpuri simple și, prin urmare, distrug beneficiul așteptat.

Pentru a explica izomorfismul lui K și NH_4 [VI, nr. 10], C1 și C_2N [VI, nr. 11], K și Ch [VI, nr. 12], H și NO_4 [VI, nr. înlocuind corpurile simple.

Homeomorfismul multor minerale, de exemplu Cordierita și As-pasidolit [VI, nr. 30], serpentina și olivina [VI, nr. 31] 10°, și diferența de compoziție a aceluiași mineral [VI, nr. 17, 18 , 26, 28, 33, 34] a încercat să o explice prin îndoieli cu privire la acuratețea analizelor, modificări ale compoziției (pseudomorfism) care au apărut în natură și impurități mecanice.

În cele din urmă, multe cazuri de homeomorfism au fost considerate o chestiune de șansă de neînțeles [VI, nr. 36, 39] sau au fost ignorate ca cazuri care așteptau noi generalizări și teorii.

USh

Apropierea formelor cu o diferență de structură atomică. Izomorfismul polimeric al lui Scheerer și izomorfismul heteromer al lui Hermann

Observând homeomorfismul, Scheerer a ajuns la concluzia că nu numai un atom (echivalent) al oricărui corp poate înlocui un atom al altui corp fără a-și schimba forma, ci, în general, m atomi pot înlocui n atomi ai aceluiași sau altui corp fără a se schimba.

100 Naumann. Erdm. Călătorie. f. practica. Ghem., XXXIX, 1965. - Haidinger. Pogg. Ann. LXXI, 266.—Blum. Pseudomorfosen u. Nachtrag zu Rammelsberg, Suppl, zu Handwort., III (2), IV (4), V (5).

nișe de forma 101. Pentru că poate fi homeomorf

A-]-pB și AJz-C (dacă C este izomorf cu B) și A-]-znB u (dacă D este izomorf cu A).

Scheerer a numit acest tip de homeomorfism izomorfismul polimeric ^2, spre deosebire de izomorfismul monomer obișnuit, unde nA-p^B este izomorf cu nA-|-^C și nD-|-?nB.

Am văzut deja exemple de izomorfism polimeric când am luat în considerare înlocuirea lui As și 2S, 2Cu și Ag, 2Mn și Cl, 2K și Ca [VI, nr. 7 și 8], 2N și C (ibid), 2Na și Ba. Multe alte fenomene de homeomorfism sunt, de asemenea, potrivite pentru același izomorfism: VI, nr. 10, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29.

Scheerer recunoaște, de asemenea, posibilitatea și existența amestecurilor izomorfe între PV și TC și prin aceasta explică compoziția multor corpuri homeomorfe din regnul mineral, unde găsim două cazuri repetate frecvent de substituție a polimerului: 1)

substituția și amestecarea izomorfă a 1 echivalent de R (Mg, Fe etc.) și 3N și 2) 3Al și 2Si.

Ultima serie de substituții a fost deja asumată de Bonsdorff103, care a studiat compoziția variabilă a amfibolilor. Dacă o parte sau tot R este substituit cu 3H, atunci acesta este notat cu (R), dacă o parte din Si este substituită cu 3/2 Al, atunci este notat cu (Si).

Deci, de exemplu, conform analizei Deless'a, în Vosges Chrisolit'e conținutul de oxigen este R : Si : H = 17,12 : 21,80 : 21,18, ceea ce nu se potrivește cu formula lui Rammelsberg, 2R3Si2 4-3MgH2, ci Foarte

101 Scheerer. Izomorfism în Lieb, Pogg. und Wohl. Handworterbuch d. Chim., 1849, IV, 70.

102 Scheerer. Supraveghere K. Vet. Akad. Furth., Ili, 26; IV, 69; Pogg. Ann., XLVIII, 319, 376, 381; LXIX, 535; LXX, 407; LXXI, 285, 445; LXXIII, 115; LXXXIV, 321; LXXXV, 287; LXXXVII, 73; Erdm. Călătorie. f. practica. Chim. L., 385, 449; LIII, 129; Berzelius Jahresber., XXVI, 328. - N a u-mann. Erdm. Călătorie. f. practica. Chem., XXXIX, 196; XL, I.—Haidinger. Pogg. Ann., LXXI, 266. - D. Blum. Pseudomorfosen u. Nachtrag. — G. Bischoff. Lehrb. d. Ph. u. Ch. Geol., II.—Leonhard în Bronn. Jahrbuch, 1846, 798. - Rammelsberg. Suppl, z. Handw., III, IV.

yuz Bonsdorff. Schweig. Journ., XXXI, 414; XXXV, 123.

apropiat de formula dată de Scheerer'oM, (R)* 3Si, deoarece raportul din (R), adică. R + HKSi = 21,08: 21,80.

Astfel, compoziţia Aspasiolithului [VI, nr.30] pare a fi o formulă polimerică asemănătoare cu cea a Cordierit, adică. (R)3Si2 —|—3A1SÌ ; compoziţia serpentinei este dată de formula olivinei (R)3S'i [VI, nr.31], care explică homeomorfismul acestor corpuri. În mod similar, o teorie specială explică homeomorfismul lui Vivianit și Kobaltblüthe, deoarece compoziția ambelor minerale descrie (Fe)5P și (Co)5As. Variabilitatea compoziției multor minerale este explicată în același mod. Compoziția de amfibol, piatră radiantă, tremolit, talc asemănător azbestului, talc din multe localități, wen și spumă se potrivește formulei generale (R) 4 (Si) 3; compoziție de diopside, diallag, jad, azbest, multe talcuri, insolit - (R)3(Si)2; picro- și moprodit — (R5)(Si)3 etc.101 [VI, nr.34]. Trebuie remarcat faptul că multe dintre formulele lui Scheerer descriu compoziția mineralelor destul de precis, dar sunt incomod prin faptul că nu arată cantitățile de alumină și apă, ci doar indică prezența lor.

Hermann a propus o teorie foarte apropiată de teoria lui Scheerer pentru a explica homeomorfismul. Atât unul cât și celălalt sunt cauzate de multiplicitatea fenomenelor homeomorfe; atât unul cât și celălalt, fără a explica, recunosc faptul existenței unor forme apropiate cu o diferență de compoziție; ambele permit amestecuri izomorfe între astfel

de corpuri de formă apropiată, dar compuse diferit; în sfârșit, amândoi nu au un suport de neclintit în experiență și se bazează pe aceleași analize și presupuneri îndrăznețe. Hermann recunoaște homeomorfismul 1) A”W cu A?B? 2) C şi C-]-gH 104 3) 3Ã1 cu 2Si sau Al cu Si, ca Bonsdorff; Hermann a numit acest tip de homeomorfism izomorfism heteromeric5, iar amestecul a două corpuri izomorfe heteromeric un amestec heteromeric format din elemente heteromerice.

nici Hermann. Bull, de la Soc. natură. d. Moscova, 1852, I, 114.

105 Hermann. Erdm. Călătorie. f. practica. Ghem., XLVII, 53; LII, 250.

Izomorfismul heteromeric a fost confirmat de existența multor homeomorfi [VI, Nr. 1 până la 29], iar amestecurile heteromerice au făcut posibilă explicarea compoziției piroxenilor,106 micelor, scapolitelor107 și a multor alte minerale.

Deci, de exemplu, toate mineralele din familia piroxenilor, având forme similare, așa cum au demonstrat numeroase studii, au o compoziție variabilă, în funcție de amestecul heteromer de elemente heteromerice R4Si3, R2Si3, R2Si2, RSi, R8Si9, R2Si3-¡-2H. . Acești compuși în stare separată și în amestec au forma de piroxeni. Amestecarea lor conform formulei ta-\-nb, unde a și b sunt unul dintre compușii numiți, explică compoziția hiperstenei, augitei, rodonitei, diopsidei, salitei, uralitului (ca augit anhidru, unde oσp = 87 °), amfibol, piatră radiantă, hornblendă (ca amfibol anhidru, unde oo P = llá1 /, 0), azbest și apă (augit) diallag, bronzit, jad, neolitic-(amfibol),. antofilită, talc, wen100.

Scheerer107 a împărțit aceste minerale în funcție de forma, compoziția și originea lor în două genuri: amfibol (R)4(Si)3 și piroxen (R)3(Si)2. Pe lângă formulele propuse, el explică compoziția ambelor prin formula ma-¡-nb, unde pentru amfibol a = R4Si3 și])=z3RSi3-|-3H = (R)4Si3. Când /? = 0, a rămâne, adică amfibol pur nealterat, când m = 0 rămâne b, adică spumă pură levantină (conform analizei lui Lichncl'a) ca ultimul produs de descompunere aproape amorf al amfibolului. În alte cazuri, când tipul are valori finite, s-a produs o transformare incompletă, o modificare mai mare sau mai mică a aspectului și compoziției, s-au produs compuși intermediari: 9a + b tremolit din S. Gotthard, conform analizei Richter'a; Pentru -|-b talc asemănător azbestului din același loc, conform analizei lui Scheerer; Za-]-2b talc din Tirol, ab Kronydolith, așa cum a fost analizat de Stromeyer; a3 spuma turcească. Amfibolul, în descompunere în natură, formează treptat exact aceeași serie. Același lucru trebuie menționat și despre piroxen.

iOÜ Hermann. Bull, de la Soc. natură. d. Moscova, 1852, 111, 104, 209.

107 Scheerer. Pogg. Ann., LXXXIV.

IX

Apropierea formelor cu o diferență de structură atomică.

Teoria compușilor chimici Laurent'a și Gerhardt'a.

Experiența aplicării acestei teorii la explicarea unor fenomene de homeomorfism

Teoria compuşilor chimici, atât de splendid justificată în studiile lui Williamson despre formarea eterilor108 Gerhardt'a - despre formarea acizilor anhidri109, îşi are originea în învăţăturile lui Laurent şi Gerhardt'a. Această nouă teorie, adusă de cunoașterea clarificată a volumelor de vapori, bazicitate (bazicité) și metalepsie, prin concluziile sale poate contribui la explicarea multor fenomene de homeomorfism.

1) Echivalenții de H, Cl, J și metale ar trebui împărțiți la jumătate, echivalenții de S, O și C rămân aceiași.

2) În oxizi, notați de noi cu R și R, nu există aceiași radicali R ca în oxizii R, ci radicali speciali R și R. Echivalentul radicalului în R, adică. R, este egal cu echivalentul] radicalului din R, i.e. R ori 2 împărțit la 3R = 2/3R, de asemenea R = 2R.

3) Deoarece echivalenții metalelor sunt divizibili prin ionoli, compoziția tuturor oxizilor, pe care îi reprezentăm prin R, R și R, trebuie reprezentată prin R2O, R2O și RO, sau în general prin R2O, adică oxizii Bço au aceeași structura și înlocuiește fiecare prieten în echivalente și pe termen nelimitat. În oxidul feros, de exemplu, echivalentul Fe = 330/2 -. 175, ¿i în oxid Fe2O (=Fe4O3/3) echivalent cu Fe = 2/3χ 175 = 11 7. Echivalent cu Fe2O = 450. Fe2O = 334.

1(b) Alek Williamson, Journal of the Chem. Soc., II, 106, 209, 350;

Phil. Mag., XXXVII, 350; Ann. d. Chim, et (d) Phys. (3), XL, 98.

109 Charles Gerhard or. Ann. d. Chim, et de Phys., 1853, Marte, 285.

110 Laurent40, Geriiardt. Chimie organique și nota de subsol109.

În minereul de fier magnetic, Fe și Fe se înlocuiesc reciproc. Compoziția sa este (FeFe) 2O, sau mai precis (l / 2Fe -] - 3 / 2Fe) 2O. Echivalent A] = 57, A12O = 214 (Ã1/3).

4) Structura majorității corpurilor numite acum acizi apos și anhidru, baze clorhidrice și săruri de oxigen poate fi descrisă sau comparată cu mare comoditate

Np și

structura apei jjO, unde AND este înlocuit de un corp elementar sau de un grup complex de corpuri elementare. Deci: oxidul de fier este Fe
KK

PθO, potasiu caustic apos jjO, potasiu anhidru pçO, azot anhidru-NO2
NO2NO2

acid azotic nq2U, salpetru j^O, acid azotic apos jj O, C2H5 C2H5C2H3O

alcool jjO, eter Q2JJ5O, acid acetic jjO, anhidru

C2H3CL C2H3CK

acid acetic C2jj3qO, acetat de potasiu j^(J, oțet-

C2H5

FĂRĂ ACID Eter Q2JJ3qO.

5) Nu întotdeauna un echivalent al unui radical, adică un corp elementar sau un grup de corpuri elementare, înlocuiește un echivalent de hidrogen în apă; uneori, un echivalent de radical înlocuiește doi echivalenți de hidrogen, trei etc. Astfel, acidul sulfuric apos

SO2/2n SO2 . 1/2SO2 Qn2_

da jj sau jj2<Janhidru da J/2SO2® sau θ sau SO2 COSO2

SO2®2' carbonat de var Qa2Û2, sulfat de potasiu jç2Û2, saure

SO2 SO2

schwefelsaures Kali jç_j_jjO2, alum 1/2K3/2A1®2 „H

Radicalii precum SO2, CO sunt numiți radicali dibazici, iar acizii care îi includ sunt numiți acizi dibazici (Zweibasische Saure). Există 3-, acizi polibazici și radicali. Metalele sunt radicali monobazici.

6) Încă nu putem judeca compoziția și bazicitatea acidului silicic, dar împreună cu Laurent'oM putem crede că există mai multe

soiuri de acid silicic de aceeași compoziție, dar de bazicitate diferită, așa cum există mai multe varietăți de acizi fosforic și tungstenic.

Si

Laurent descrie compoziția acidului silicic SiO ylid ^ O2 (echivalent cu siliciu = 92,4) și modificările sale Si2O2, Si3O3 etc. Sărurile acidului silicic pot fi, prin urmare, descrise în forma generală -giW
...

loy mR2 O—. Astfel, compoziția granatului (R3Si -f- RSi) este (rr^O2, Si3 ....

feldspat (1/2R3/2B)θ4 = ^ί HR$i3, scapolit (R3Si2 -j-Si4

4-2Ă1S1) este 3(2/3R + 4/3R)°7

Concluziile declarate ale noii teorii servesc la explicarea homeomorfismului în următoarele aspecte:

1) Structura atomică a lui Cyrillic și Schwefelnickel'H este exact aceeași: Ni2As și Ni2S, în general, a fost explicat izomorfismul lui 2S cu As [VI, Nr. 1, 2, 3].

2) Cu2S și Ag2S au explicat homeomorfismul Cu2S și AgS (VI, nr. 4, 5).

3) Izomorfismul lui Übermangansaure și Überclorsaure poate fi explicat prin asemănarea structurii atomice a C12O7 și Mn2O7 [VI, Nr. 6].

/. SOP2 /CO/2 \ NO2 Γvт 7 Q1

4) Ca2^ \Ca θ/ şi K0 r θ arată că

2NO2 este un izomorf al CO (sau NO2 și 1/2 CO). Acest lucru este în deplin acord cu natura ambilor radicali, deoarece CO înlocuiește două și o acțiune

hidrogen.

5) Formula generală a fierului corindon și titan [VI, Nr. 17] este R2O, unde R = A1, Fe, Ti.

6) Homeomorfismul lui Augite și Spodoumen [VI, nr.19] este pe deplin explicat, așa cum a remarcat deja Dana, prin izomorfismul lui 3R cu R, care este cerut de teoria lui Laurent și Gerhardt. Compoziția ambelor minerale

Si2

există R2O3; pentru augit R2 = (Mg, Ca, Fe, Mn)2, iar pentru Spodoumen R2 = 2/õLi -4- 8/5Ă1.

Adăugiri

7) Pe aceeași bază, homeomorfismul devine clar

Si2 Si2

Eudialyt'a π Beryll'a (βθ A])2θ3 Compoziția dioptazei

Si2

este QU2O3 -Aq, care arată invarianța formei cu adăugarea de apă, așa cum a fost adoptat de Hermann și Laurent și așa cum se vede din VI, nr. 22, 31, 18.

8) Willemit ^2O2 n Phenacit ¿IO2 [VI, No. 21].

9) Compoziția aproape tuturor alaunilor găsiți în natură este

SO2 9 ! Λ

(R, R)2°" + ηM·

10) Epidot și Orthit [VI, nr.24] sunt R)2®2·

I) Mejonit şi Wernerite [VI, Nr. 25] au aceeaşi componenţă: Si

(rr^O2, dar Skapolit este diferit.

12) Diverse tipuri de turmaline [VI, Nr. 27], luând analize

Si3

Hermann și Rammelsberg, aproape ca compoziție de 2 (R r^O5 sau SÌ8 - Pi

5(R, R)2°

S Γ S i2

13) Gadolinitul r2O3 și datolitul Qa_|_jjO3 [VI, nr.29] au o compoziție asemănătoare, dar pentru a explica apropierea formelor sfenei și euclazei, Dana a fost nevoită să admită că acidul boric este izomorf.

loturi si alumina.

14) Gausmanit (1/2Mn3/2Mn)2O și calomel Hg2Cl [VI, Nr. 35].

15) Brownită Mn20 și pirita de cupru (CuFe)2S [VI, Nr. 36].

Si2 R2

16) AugiteR2O3 și borax wgO38/ZN.

17) Paramorfismul oxizilor [VI, Nr. 41] se explică prin asemănarea structurii lor. Deci, de exemplu, există spinel (l / 2Mg-j-

3/2A1)2O și minereu de cupru roșu (Cu-j-Cu)2O.

Deci, teoria lui Laurent și Gerhardt a introdus în știință unul dintre cele mai puternice mijloace de explicare a homeomorfismului, arătând că CC-urile sunt izomorfe la R și R cu R.

X

Apropierea formelor cu o diferență de structură atomică

Astfel, avem două tipuri de explicații pentru similitudinea formelor cu o diferență în structura atomică. Unii încearcă să aducă compoziția corpurilor homeomorfe sub asemănătoare, asemănătoare compoziției corpurilor izomorfe, un alt fel de explicație recunoaște posibilitatea apropierii formelor cu o compoziție inegală ca cantitate, deși similară. În orice caz, dincolo de asemenea cazuri de asemănare de forme, unde există o asemănare mai mare sau mai mică de compoziție, există multe cazuri de asemănare de forme fără nicio asemănare în compoziție [VI, nr. 39, 40], ca să nu mai vorbim de asemănarea formelor corpurilor unui sistem regulat cu o varietate semnificativă de compoziție.

Corpurile cu forme apropiate sau similare în ceea ce privește compoziția sunt aranjate în mai multe grupuri:

1. Corpurile de compoziție identică cu aceleași proprietăți, compoziția elementară și rațională au forme identice, sau iconoidemorfe (Capitolul V), iar apoi proprietățile lor se schimbă oarecum. Forma acestor corpuri se schimbă oarecum cu temperatura, cu excepția corpurilor sistemului obișnuit.

2. Corpurile de compoziție identică de proprietăți elementare și raționale dar diferite au forme paramorfice asemănătoare. Dimorfism.

3. Corpurile cu aceeași compoziție elementară, dar rațională diferită, dacă au forme asemănătoare, se numesc izomeromorfe (Capitolul V).

4. Corpurile având, conform lui Mitscherlich'a, același număr și aranjament de atomi, au adesea forme apropiate. Izomorfism.

5. Corpuri exact la fel ca cele care le-au precedat, dacă împreună cu Laurent'oM, Gerhardt, Dana şi alţii acceptăm un izomorfism 3R cu n^, R cu R, 2S cu As.

6. Corpuri în care un corp simplu este înlocuit cu un radical, adică un grup de corpuri simple [VI, No. 10, I, 12, 13, 14, 15].

7. Corpurile de aceeași compoziție atomică (4, 5, 6), dar care conțin sau nu apă [VI, nr. 20, 22, 18, 37], au uneori forme apropiate.

8. Corpurile cu un număr diferit de echivalenți de corpuri izomorfe (de exemplu, VI, nr. 17, 25, 26, 27, 28) au uneori forme apropiate.

9. În cele din urmă, formele apropiate sunt uneori caracteristice corpurilor de compoziție complet diferită.

Existența celui de-al 7-lea și al 8-lea caz de similitudine este supusă unor îndoieli, iar certitudinea celui de-al 9-lea caz ne face să presupunem că motivul asemănării formelor nu este asemănarea compoziției, ci altceva. Cel mai probabil, apropierea unor volume specifice poate fi presupusă a fi motivul asemănării formelor.

XI

Proximitatea formelor fără apropierea unor volume specifice.

Teoria Dana

Volumele specifice ale corpurilor homeomorfe diferă de obicei semnificativ unele de altele. O diferență similară este observată chiar și în corpurile care au aceeași structură atomică, cum ar fi, de exemplu, Greenokit și Jodsilber111.

În multe cazuri, valorile unor volume specifice devin foarte apropiate, . dacă compoziţia este arătată conform teoriei lui Laurent'a şi Gerhardt'a. Deci, Gerhardt a arătat că în acest caz volumul specific al tuturor oxizilor (Cu, MgAl, FeFe), în special sistemul corect

I11 Decloizeaux. Ann. d. Chim și d. Fiz., XL, 85.

tulpini, foarte apropiate112. Volumul specific de augit este de aproximativ 620, iar cel de spodumen este de aproximativ 2900; dacă compoziția lor este înfățișată într-un mod nou

Si2 al teoriei R_2O_3, atunci volumul specific al primului este 207, iar al doilea este 193.

Dana a constatat că la solidele homeomorfe volumele specifice sunt proporționale cu numărul sau multiplicatorul numărului de corpuri simple echivalente113, deci pentru homeomorfe volumele specifice împărțite la numărul de corpuri simple echivalente sunt în rapoarte simple. Volumul specific împărțit la numărul de echivalenți, Dana a numit volumul redus al atomului - reduzierte Atomvolum.

De exemplu: cinci soiuri de turmaline [VI, nr. 27], conform unui studiu al lui Rammelsberg, au volume specifice: 1808, 2217, 3013, 1464 și 1850, iar volumele reduse ale atomilor sunt 44.09, 44.34, 44.31, 44.31 .36 și 44,05; volumele reduse ale atomului de anateză și calomel [VI, No. 35] 43 și 140 sunt aproape 1 : 3; volumele specifice reduse de piroxen și borax [VI, No. 37] 45 și 70 sunt aproape 2:3114; volumele de atomi restaurate ale Greenokit și Jodsilber sunt aproape 1:3; volumul specific al luciului de cupru este de 116, cel al luciului de argint este de 216 [VI, nr. 4, 5], iar volumele reduse ale atomului sunt 55 și 108, al căror raport este de aproape 1: 2

XII

Subiectul articolului nostru a fost agregarea fenomenelor de izomorfism și homeomorfism cunoscute nouă și opiniile asupra acestora; am încercat să ne abținem aici de la tot ceea ce este speculativ și reptil

112 Gerhard I. Despre volumul atomic al unor oxizi izomorfi. Sillim. amer. Journ., 1847 (2), IV, 405.

113 Dana. Despre izomorfismul și volumul atomic al unor minerais. Sillim. amer. Călătorie. (2), IX, 407; X, 221; XII, 204; XV, 278; XVI, 296; XVII, 215; Erdm. Călătorie. f. practica. Chim., LV, 290.

114 Rammelsberg. Lehrbuch Kristallkunde, 1852.

pozitiv, deoarece deși le este deschis un câmp bogat în zona propusă, acesta nu este suficient de dezvoltat pentru a aduce o cantitate semnificativă de fructe coapte.

Ca o concluzie generală de încredere a cunoștințelor noastre pe acest subiect, ni se pare: legea lui Haüy asupra unității formelor, conceptul lui Mitscherlich despre asemănarea formelor și Laurent/a asupra asemănării formelor cu asemănarea structurii sau grupării atomice. a părților constitutive, legile lui Korr privind volumele specifice și Dana despre volumele restaurate ale atomului.

D. Mendeleev

Extras dintr-o disertație prezentată la finalul cursului la Institutul Pedagogic Principal și care urmează să fie publicată în Jurnalul de minerit la 1 februarie 1856. Odesa.

(Manuscris)

2 k

EXTRACȚIE DIN PĂRȚILE NEPUBLATE ALE TEZEI LUI D. MENDELEEV „VOLUM SPECIF”

V. Volume specifice de compuși înrudiți

§ 62. Compuşi asemănători sunt cei care reprezintă un număr de reacţii identice. Cu cât această serie este mai lungă, cu atât este mai mare numărul de reacții identice, cu atât conexiunile sunt mai asemănătoare, cu atât corpurile sunt mai apropiate între ele *. Deci, de exemplu, alcoolul, fenolul și acidul acetic reprezintă mai multe reacții similare: hidrogenul este eliberat din acțiunea potasiului și a sodiului, iar metalele îi iau locul, din acțiunea pentaclorurii.

* Tipuri de Gerard și esența exprimării asemănării corpurilor prin reacții.

fosforul este separat de $POCI_3$ și HG1 și se formează un compus clorurat etc.; prin urmare, ele aparțin aceluiași tip, a cărui esență este asemănătoare. Dar asemănarea dintre alcool și fenol este mai mare decât între alcool și acid acetic, deoarece există mai multe reacții similare între primul decât între cel din urmă.

Dintre compușii similari, cea mai remarcabilă diviziune este formată din omologi — o serie de compuși care au de obicei un număr mare de reacții identice, ai căror produse sunt și omologi; omologii, pe lângă asemănarea reacțiilor, au și caracteristica că diferă ca compoziție după CÆP. Descoperirea omologilor, după cum se știe, îi aparține lui Gerard. Exemplele dintre ele sunt atât de cunoscute încât nu merită menționate. Un număr de omologi pot fi întotdeauna notați printr-o formulă generală. De exemplu, un număr de omologi ai acidului benzoic $C_7H_6O_2$ pot fi notați prin formula generală C_uH_{2u}~$8O_2$.

Într-adevăr, omologii: acidul toluic $C_8H_8O_2$ și acidul cumic $C_{10}H_{12}O_2$ se potrivesc clar cu formula generală.

Dacă comparăm între ei seriile de omologi, care au mai multe reacții similare și, în plus, conțin același număr de unități de oxigen, observăm că există o treptate clară în modificarea compoziției acestor serii. Astfel, de exemplu, între acizi identici cu două cote de oxigen (membrii inferiori ai ordinelor omologice sunt volatili) observăm următoarea serie omologică: ƠH2?Ơ2. Ordine omogenă a acizilor grași: CH_2O_2 formic, $C_2H_4O_2$ acetic, C3HIO2 propionic etc.

$C_wH_{2w-2}O_2$. Ordinea omoloagă a acizilor oleici (acrilici): acrilic $C_3H_4O_2$, angelic $C_5H_8O_2$, oleic $C_{18}H_{34}O_2$ etc.

QWJJ2W-4Q2 Omoloage de comandă de lenjerie: acid rowanic*

* Acidul de rowan (Sorbinsăure) a fost descoperit de Hoffmann (Ann. d. Chem, u. Pharm., 1859, SX, 129) în sucul fructelor de rowan.

G6H8O2, acid din semințe de in C1GH28O2*.

ƠH2”-6O2. Acidul cloraniseic descoperit de Saint-Evre, C6(H5C1)O2, este, după toate probabilitățile, un produs al substituției clorului în acidul piseic C6H6O2.

C”H2I—8O2. Acizi omologi de ordin benzoic: acizi benzoic, toluic și cumic.

C”H2I—lOQ2. Omologuri ordinului scorțișoară: acid cinamic

C9H8O2, probabil acid timoric (Lorana) C20H30O2.

Între acizii dibazici cu 8 părți de oxigen există exact același raport, de asemenea între diverși alcooli, aldehide, corpi de tip amoniac etc. Astfel de serii de ordine omoloage pot fi compilate numai în următoarele condiții: 1) Când între omologii de o ordine și toate celelalte există o asemănare bazată pe studiul unui număr semnificativ de reacții. Desigur, nu toate reacțiile sunt aceleași pentru omologi, cu atât diferența ar trebui să fie mai mare pentru termenii analogi ai două ordine omoloage. 2) Când, la compararea formulelor generale ale ordinelor omologice (de exemplu, ƠH2Ǿ2 și (ḾH2 "~ 8O2), se dovedește că acestea diferă numai în numărul de acțiuni de hidrogen și sunt similare în numărul de acțiuni ale altor Elemente.Să numim compușii legați de mai multe ordine omologice similare Analogii au și formulele lor generale.De exemplu, toți acizii volatili monobazici calculați pot fi reprezentați printr-o formulă generală, unde y nu depinde de n\

SYN2YU2.

Să mai luăm câteva exemple. Alcooli monohidroxilici analogi cu o unitate de oxigen:

S”H2Yu.

* Acidul de in a fost obţinut de SchulerochM (ibid., CI, 252) din uleiul de in.

De exemplu, alcoolii grași x = n-\-\, alcoolul acrilic x = n, benzoic x = n - 3, scorțișoară (stiron) x = n - 4. A indica raportul dintre x și n înseamnă a numi ordinea omologică, iar a da valoarea lui n înseamnă a numi un membru al acestui ordin. Astfel, de exemplu, alcoolul amilic este un analog al CMH2*O, referindu-se la ordinea în care x = n~\-\, iar pentru acesta n = b\, deci „formula sa C5H12O.

Aldehide analoge ale acizilor monobazici:

S"H2Yu.

Dacă se dă un alcool C "H2a? O, atunci în timpul oxidării, se obține o aldehidă ƠH ^ -^ O, adică y \u003d x - 1, și un acid C "H 2 ^ -]) O 2, adică. y \u003d x - 1. De exemplu, din alcoolii grași CWH2CW + 1) O, se obțin aldehide ƠH2Ơ și acizi ƠH2Ơ2, aici x = u-|-1, deci y = n. Un acid și aldehida corespunzătoare au întotdeauna același număr de unități de hidrogen.

Acizi dibazici analogi cu 4 unități de oxigen:

ƠH^O4.

Acestea includ ordinele omoloage: oxalic z = n - 1 (acid oxalic n = 2, acid malonic n = 3, acid antaric n = 4 etc.); camfor z = n - 2 (acid maleic n = 4 și acid tionic n = 5, acid camforic n = 10); naftalină Z = n - 5 (acizi - acid ftalic $C_8H_6O_4$n = 8 și insolic $C_9H_8O_4$n = 9).

Alcaloizi volatili analogi derivati din alcooli:

NƠH^H . H \u003d N Ì CH2 * -1

n eu n

De exemplu, efilamină x = n 4-1, n = 2; amilamină x = n, l = 3; paftilamină x = n-6, n = 10 ($C_{10}NH_9$); toluidină x = n - 3, /r = 7 (NC_7H_9), etc.

Adăugiri

Pe lângă omologi și analogi, există mulți compuși care sunt la fel de similari între ei ca omologi sau analogi, dar nu observăm o relație cunoscută în compoziția lor * pentru ei și, prin urmare, în prezent nu îi putem clasifica ca omologi sau analogi. . Vom numi astfel de compuși similari pur și simplu similari, în sensul restrâns al cuvântului.

De exemplu, alcoolii amil şi cetilic sunt omologi; acid acrilic și cinamic - analogi; potasa caustică și soda caustică sunt corpuri asemănătoare; sărurile sulfat Ca2SO4, Pb2SOl, Sr2SO4 și 13a2SO4 sunt corpuri similare.

Să luăm mai întâi în considerare raportul dintre volumele specifice de omologi și analogi ca corpuri într-o relație clară unul cu celălalt, apoi să ne întoarcem la definiția raportului dintre volumele specifice de corpuri care sunt în general similare (adică analogi, omologi și similare).).

§ 63. Într-o serie dată de omologi, cu cât n este mai mare (adică numărul de acțiuni de carbon), cu atât volumul specific devine mai

mare. Diferența de compoziție per C?gH2u determină aproximativ diferența în volumele de omologi per gX107, adică doi omologi vecini diferă în volum cu aproximativ 107. Kopp presupune că la punctul de fierbere diferența este de 137,5. Într-adevăr, este aproape de această valoare, dar nu întotdeauna egală cu aceasta, este aproape la fel de variabilă ca diferența la temperatura obișnuită [vezi. tabel, la pagina 47].

Diferența medie la temperatura obișnuită = 108, la fierbere = 137. Limitele în care se modifică prima diferență: 95 și 119 (diferența = 24), iar a doua: Io și 1 e2 (post de timp = 37).

* Dumas, după multe altele, a încercat să găsească același raport între dimensiunile cotelor unor astfel de compuși ca și pentru omologi și analogi și a reușit să arate câteva exemple remarcabile.

Volume specifice

Diferența pe CH2

la obişnuit temperatura

la fierbere

la obişnuit temperatura

la fierbere

CuH2 și O2 Acid formic, η = 1. . .   235259
Acid acetic, tg = 2. . . . 353398
Acid propionic, η = 3. .   466534
Acid butiric tg \u003d 4. . . .   564670
Acid valeric, n=5. . 680816
C»H2(»+i)O *
Alcool mefiliu, n=I. . .   249264
»   efilevyn, n = 2 ...360388
»   trit., n =   3459—
»   tetra., n = 4   578—
»   amilev., n = o 673775
C „112” O2
Ant efil, și = 3 ... 500534
Ester al acidului acetic, η = 4. .   611672
Ester propionic, u = 5   712787
Ester butiric, u = G . .   809933
Ester al acidului valeric, n = 7 9281085
C«H2(w-4)O
Ulei de migdale amare, n = 7   633740
Cuminol, n = 10   9531083
C "C2 ("-3)
Benzină, zi = 6   566600

Cymen, n = 10 9941153

* Cel mai mic omolog n = 0 este apa.

118	139
113	136
98	136
116 1 1	146
111	124
99	-
119	-
95	129
1 și	138
101	115
97	146
119	152
107	1 148

107

138

De aceea credem, așa cum am spus de mai multe ori, că nu există niciun avantaj în compararea volumelor la fierbere, mai ales că este dificil de determinat mărimea greutății specifice la această temperatură și este cunoscută pentru puține lichide. Cu toate acestea, legea raportului în volumele de omologi constituie una dintre cele mai bune descoperiri ale lui Kopp.

§ 64. În ceea ce privește raportul în volume specifice de analogi, acesta este supus aceleiași reguli ca și pentru omologi. Dacă comparăm analogi cu un număr egal de unități de carbon, aceștia vor diferi doar prin H2”. Această diferență de compoziție determină diferența de volume specifice cu aproximativ 2/gCbO. Cu cât este mai puțin hidrogen, cu atât icovolumul va fi mai mic.

Pe baza acestor două reguli, se poate găsi volumul specific aproximativ al multor compuși.

Citând aceste legi, pe care descoperirea trebuie să le atribuie lui Kopp, reamintim încă o dată că ele sunt departe de a fi complet exacte, sunt legi aproximative, ca aproape toate legile fenomenelor fizice.

Diferența pentru H2

C”H2Y2	Ud. volumul obișnuit. temperatura
Acid caproic C6H12O2. . .	782
Acid parasorbic C6H8O2*.	655
Acid enantic C7H14O2**. .	886
Acid benzoic C7HGO2*** . .	635

C2"H2Yu
Epantol **** $C_7H_{14}O$ 870
Ulei de migdale amare C_7H_6O. 633
S2iN2Yu2
Ester al acidului pelargonic SPN22O2 1351
Esterul acidului scorțișoară SPN12O2. . 1047

63

63

59

61

De

*

**

***

****

Hoffmann = 1,068 la 15°.

Densitatea acidului parasorbic

Conform lui Stedler la 24 ° densitate = 0,9167.

După definiția mea, densitatea acidului benzoic este de 1,201 la 21°.

Densitatea enantholului după definiția mea = 0,819.

§ 65. Să trecem acum la legile referitoare la compuşi asemănători.

Mulți compuși similari (dar niciodată analogi și omologi) au volume specifice similare, așa cum arată Dumas (§ 33), Perceau (§ 39), Kopp (§ 43), Schroder (§ 42) și mulți alții. Acest lucru arată că unii compuși similari se află într-o relație diferită între ei decât analogii și omologii:

Nichel 42,4; cobalt 42,7; fier 44,6; cupru 44,7.

Argint 128,3; aur 127.1.

Platină 58,4; paladiu 57,3; iridiu 56,7.

Clor 334; brom 310 și iod 321.

NaCI 170, BaCI 175, SrCI 172.

O comparație a volumelor specifice multor altor compuși similari a arătat că pentru aceștia o creștere și scădere a ponderii implică o creștere a volumelor. Această lege este supusă omologilor, analogilor și multor compuși similari. Această lege decurge din regulile lui Kopp, dar a fost exprimată pentru prima dată în 1854 de Dumas cu privire la propunerea unei metode grafice de descoperire a relației dintre greutatea unei acțiuni și proprietățile fizice *. Dacă reprezentăm unități prin abscise și trasăm valorile unor volume specifice prin ordonate, atunci, conectând vârfurile ordonatelor, obținem pentru multe corpuri similare o curbă care se îndepărtează treptat de axa absciselor**. Remarcăm aici că și aici adevărații omologi diferă în mod clar de mulți compuși similari. Pentru omologi se obține o linie dreaptă, pentru cei similari o curbă.

Litiu are o greutate unitară de 81, un volum audio de 136

Sodiu » »289,»»»404

Potasiu » »488,»»»561

Celălalt grup este format din metale alcalino-pământoase. Ele nu pot fi combinate într-un singur grup cu Li, Na și K, deoarece, de exemplu, stronțiul are o pondere mai mare decât potasiul, iar volumul este mai mic decât sodiul.

* Dumas. Compt. rend XXXIX, 1037.

** To g emer s. (Pogg. Ann., XCIV, 87) a obținut rezultate similare în unele privințe.

4 Legea periodică

Biblioteca „Runivers1”

Fotocopie 16. Calcule brute ale volumelor atomice ale elementelor viitoarelor grupe I și II și familiei fierului (vara 1869).

Biblioteca „Runiverse”

Fotocopie 17. Calcule brute ale volumelor atomice ale elementelor viitoarelor grupe VII, VI și V și familiei platinei (vara 1868).

Biblioteca „Runivers”

	{Partajare greutate}{Ut. volum}
Magneziu	15288
Calciu	250158
Stronțiu	546215
Bariu	854231

Clientul potențial nu poate intra în acest grup, deoarece distribuiți-l mai mult decât distribuiți

bariu, iar volumul este mai mic decât cel al calciului.

{Partajare greutate}{Ut. volum}	
Mercur	. .125092
Plumb	. .1294114
Argint	. .1350128
Clorura de potasiu .	. .466240
Clorura de sodiu	. .366170
Peroxid de hidrogen	. .212146
peroxid de bariu. .	. .1054212

Peroxidul de mangan, care diferă în multe privințe de H_2O_2 și Ba_2O_2, nu formează același grup cu ei, deoarece îl împart 542 mult mai mult decât o cotă de H_2O_2, iar volumul specific (133) este mai mic

volum de peroxid de hidrogen*

{Partajare greutate}{Ut. volum}	
Oxid de magneziu	25268.5
Oxid de calciu	350110
Oxid de stronțiu	646152
Oxid de bariu	954168

Oxidul de potasiu nu este inclus în această grupă de oxizi, dar formează un grup special cu oxidul de sodiu, precum și cu oxizii de plumb, mercur și argint.

* Recent, Schonebein (Lieb. Ann., CXIII, 157) a distins destul de clar două tipuri de peroxizi. Unii, precum hidrogenul și peroxizii de bariu, dau oxigen (ozon) cu acid clorhidric, alții, precum manganul, plumbul etc., dau clor.

Sărurile halogenură aproape insolubile formează un grup ascuțit nu numai în multe proprietăți, ci și în raport cu volumele și cotele lor.

{Partajare greutate){Ex. volum}	
Fluorura de calciu. .	24346
Semiclorura de cupru. .	518147
Clorura de plumb. .	869150
Clorura de argint. .	897165
Semiclorura de mercur.	1472209

Clorura de stronțiu, clorura de sodiu și unele altele nu pot fi incluse în acest grup atât din cauza diferenței de proprietăți, cât și din cauza inconsecvenței în volume.

Fără a enumera multe alte exemple, vom arăta doar că același raport apare foarte des între compușii de silice. Se știe, de exemplu, cât de mare este o asemănare între trifan și piroxen, în special malacolitul de modificare.

Pai Oud. volum

Tryfan 592186

Piroxen......... 685 213

Aceeași relație se observă între următorii mineri-

lamy:

Pai Oud. volum

Willemite 700167

Dioptază 496 153

Beril.............. 378 139

Deci, mulți compuși similari în stare solidă și lichidă au fie volume specifice apropiate, fie volume specifice care cresc treptat odată cu creșterea ponderii.

Este probabil ca multe cazuri de primul fel să reprezinte o tranziție la cazuri de al doilea fel, adică deși au volume specifice apropiate, dar totuși, se schimbă treptat odată cu modificarea ponderii.

Pentru a rezuma studiul acestui subiect, trebuie să îl luăm în considerare din diverse unghiuri.

§ 66. În primul rând, se pune întrebarea: proximitatea volumelor specifice ale multor compuși similari depinde de apropierea unei proprietăți, de exemplu, de apropierea formei cristaline? Rezolvarea acestei întrebări este cu atât mai importantă cu cât Dumas, Persault, Kopp, Schroder (§§ 33, 39, 43) au constatat că izomorfismul implică apropierea unor volume specifice, iar Danet și Gunt (§ 59 și 60) au încercat să găsească o relație între homeomorfism și volume specifice. Am văzut deja că ultima încercare este complet nereușită, adică nu există nicio relație între homeomorfism și volume specifice, sau că apropierea formelor cristaline nu este însoțită de apropierea unor volume specifice pentru corpurile cu compoziție chimică diferită. Acest lucru dă motive să credem că nu există nicio relație între formă și volum specific. O analiză atentă arată validitatea acestui lucru și iată motivele pe care respingem opinia despre relația strânsă dintre apropierea formelor și apropierea unor volume specifice.

Numeroase studii au arătat că de foarte multe ori atunci când hidrogenul este înlocuit cu clor sau cu un radical acid azotic (NO2), forma nu se schimbă. Pe de altă parte, se știe că mulți compuși omologi au forme similare. Deci, de exemplu, Pro-vostaye* a arătat că esterul de oxamat (G2H5) (N(C2O2)H2), O (oxametan) este izomorf cu esterul de clor oxamat.

(C2G15) (N(G2O2)H2), O (clorooxametan).

Ambii eteri sunt corpuri solide aparținând sistemului rombic. Raportul axelor în oxametan și cloroxametan a (vertical) : b : c=0,715 : 1 : 0,924.

Laurent** a constatat că acidul dinitrofenic

__________ H(C6H3(NO2)2), O

*DelaProvostaye. Ann. d. Chim și d. Fiz., LXXV, 322. Gerhard t. Orga de clopot. I, 281.

** Laurent. Revue scientifique, IX, 23, 124; Ann. d. Chim și d. Fiz. (I), LXIII, 27(3), III, 206, 407, Metoda. d. Chimie.

izomorf cu acidul trinitrofenic H(C6H2(NO2)3, O, acel acid triclorofenic H(C6H2C13), O este izomorf cu acidul pentaclorofenic H(C6C15), O. În plus, se știe că isatina C8H5O2 (sistemul ortorombic oo P= 133°50') este izomorf cu clorozatina C8H4C1NO2 (sistem rombic oo P=131°), după cum arată Gustav Rose*.

Există multe astfel de exemple. Și se știe că fiecare substituție metaleptică a hidrogenului cu clor, brom sau un radical de săruri de azotat implică în mod constant o modificare destul de semnificativă a volumelor. De exemplu, înlocuind o cotă de hidrogen cu clor în clorură efil, obținem clorură de clor și, în acest caz, volumul specific de la 450 devine 528; volumul specific al următorului grad de substituție, adică clorură dicloroefil, este 609. Pe de altă parte, volumul specific al benzinei este 566, iar nitrobenzină este 640, volumul specific al alcoolului este 359,8 și nitrat efil este 511. În general, orice înlocuire a hidrogenului cu clor, un radical de săruri nitrat etc. presupune o modificare semnificativă a volumelor specifice, dar uneori nu își schimbă forma și, prin urmare, este indubitabil că astfel de corpuri izomorfe ar trebui să aibă volume specifice inegale și nu apropiate.

O altă serie de studii a arătat că mulți compuși omologi au și forme apropiate, dar am văzut că corpurile omologi nu au volume specifice apropiate și, prin urmare, în acest caz vedem din nou că izomorfismul nu este însoțit de volume specifice apropiate.

Într-adevăr, Woll ** a înlocuit alcalii din alaun cu chinină, Origoza cu coniina, Titus von Alt *** a înlocuit potasiul din alaun cu metilamină, efilamină și amilamină, Niccle a făcut același ****, iar în toate aceste cazuri forma de alaunul a rămas neschimbat.

* G. Trandafir. Călătorie. f. practica. Chim., XXIV, II.

** Perete. Lieb. An., XLII, III.

*** Titus von A 11 h. Lieb. Ann., XCI, 170; Călătorie. i. practica. Chim. LXIII, 145; Ann. d. Chim și d. Fiz. (3), XLIII, 117.

**** N ick 1 è s. Ann. d. Chim și d. Fiz. (3), XLIII, 118.

Wagner, Weltsin, Chabus, Nikkle, Marignac, Kengott * și mulți alții au constatat că compușii de cloroplatină (sărurile corespunzătoare amoniului sau platinei amoniacului) ai multor alcaloizi sunt complet izomorfi unul față de celălalt, adică sunt, la fel ca amoniacul platină, în formele sistemului corect sau cristalizează în romboedre, atât de aproape de cuburi încât toate aceste corpuri trebuie considerate pe bună dreptate paramorfice**. Astfel, conform definiției lui Chabus, cloroplatinat de efilamină este romboedri, ale căror zone sunt înclinate la un unghi de 90°54’.

Înțelegând izomorfismul ca proximitatea formelor cristaline ale compușilor similari, am inclus printre cazurile de izomorfism și proximitatea formelor în timpul substituțiilor metaleptice și omologice. Dar ni se poate spune că aceste fenomene aparțin fenomenelor de homeomorfism (adică, proximitatea formelor fără asemănare în compoziția chimică), dar apoi izomorfismul sărurilor de amoniu cu sărurile de potasiu, compușii sinerogene cu cloruri ar trebui incluse în aceeași serie. . Într-adevăr, volumul specific de amoniac (218,3) nu este foarte apropiat de volumul specific de clorură de sodiu (169,9) și clorură de potasiu (240,2), deși formele tuturor acestor corpuri sunt aceleași.

Dar lăsând aceste fenomene deoparte, să vedem dacă există cazuri de izomorfism complet în compoziție și forme fără volume specifice asemănătoare? Dacă se găsesc astfel de cazuri, atunci legătura excitată de fenomenele descrise anterior va găsi o bază fermă.

§ 67. Dacă este posibil să ne îndoim de izomorfismul corpurilor simple ale unui sistem regulat, atunci nu există nicio îndoială că multe dintre corpurile simple ale sistemului romboedric sunt izomorfe în adevăratul sens al cuvântului, adică au multe reactii asemanatoare si forme apropiate si multe

* Wagner. Călătorie. f. practica. Chim. LIII, 449. Weltzien. Lieb. Ann., XCIII, 271. Schabu s. Bestimmung de Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugte Producte. Viena, 1855, L'Inst. 1855, nr.

112, 143. Nick 1 și s. Ann. d. Chim, et Phys. (3), XLIII, 118. Compt. rupe. XI, 980. L'Institut, 1855, No. 1110, 122. Marigna c. Compt. rend., XLII, 288; Arc. d. stiinte fizica. et natur, XXXI, 170. Kenngott. Călătorie. f. practica. Chim. LXIV, 492.

** Vezi definiția unui paramorfism în § 57.

fotocopie 18. Autograf al unei schițe a unei serii generale de elemente cu volume atomice dispuse după greutatea atomică (vara. 1859)

proprietăți fizice generale. Conform definiției lui Gustav Rose *, unghiul ascuțit al romboedrului metalic este următorul:

Osmiu 84 ° 52' axa \u003d 1,4 105
Iridiu .... 84 ° 52' "a \u003d 1,4105
Arsenic .... 85 ° 4 '** "a \u003d 1,4024
Telur .... 86 ° 57' "a \u003d 1,3297
Antimoniu .... 87 ° 35 '*** "a \u003d 1,3068
Bismut 87°40'"a = 1,3035

Multe dintre corpurile izomorfe citate în mod obișnuit ca exemplu (de exemplu, sărurile sulfat și carbonat de var, stronțiu, bariu, magneziu, plumb etc.) au o diferență mult mai mare de formă, în timp ce altele au o diferență mult mai mare de proprietăți. Deci, de exemplu, acid cromic de potasiu, sulfat de potasiu, selenat de potasiu și sulfat de amoniu, sau corindon și luciu de fier, sau clorură de argint și clorură de sodiu, avripigment și luciu de antimoniu. Deci, dacă doriți să excludeți exemplul pe care l-am dat din seria corpurilor izomorfe, atunci trebuie să abandonați toate exemplele de izomorfism aproape cunoscute nouă, exemple care sunt de obicei date în toate manualele. Și dacă le refuzați, va trebui să distrugeți complet toate conceptele de izomorfism care sunt atât de importante pentru noi.

Astfel, corpurile simple numite ale sistemului romboedric sunt corpuri izomorfe. Să comparăm volumele specifice ale acțiunilor lor. {Cm. tabel, la pagina 59).

În mod evident, nu există nicio apropiere între volumele specifice ale acțiunilor acestor organisme. Deoarece nu cunoaștem greutatea particulelor lor, nu putem judeca volumul particulelor lor, dar nici nu cunoaștem greutatea particulelor aproape tuturor celorlalte corpuri izomorfe, de exemplu, sărurile sulfurice și carbonice.

Cine, de exemplu, poate garanta faptul că volumul specific al vaporilor de K_2 (CO), O_2 va fi egal cu doi, ca volum specific de vapori

*G.Rose. Pogg. Ann. d. Fiz. u. Chim., LXXVII, 143.

** 85°26' nu Breithaupt'y.

*** 87°39' Mohs u. 87°28' Marx.

	PayUd. greutateUd. cota volumUd. volumul particulelor
Osmiu. .	62219.531.9
Iridiu. .	61721.7428.4–
Arsenic	4695.7182.14328.4
Telurul. .	4016.1964.7–
Antimoniu. .	3766.7256.0–
Bismut. .	13309.81135.6–

<$(C_2H_5)_2(CO)$, O_2? Cine poate spune ce este particula de azotat de argint? $Ag(N0_2),0$ sau $Ag_2(NO_2)_2,O_2$ sau $Ag_3(NO_2)_3,O_3$ sau altul? Întrucât multe baze, precum oxidul de plumb, alumina, oxidul de antimoniu etc., pot forma săruri bazice cu acizii monobazici, deseori conținând apă, este foarte probabil ca astfel de oxizi să fie polibazici, capabili să formeze mai multe serii de săruri cu acizi, similare. la modul în care acizii polibazici dau mai multe serii de săruri cu baze, cum ar fi alcoolii polibazici. Acesta este motivul pentru care lipsa de informații despre particulele corpurilor romboedrice numite nu poate fi invocată drept motiv pentru absența unei relații între volumele lor specifice.

În plus, toate particulele sunt întotdeauna într-un raport simplu față de greutatea cotei (§ 54) și, prin urmare, în ipoteza că volumele specifice ale particulelor metalelor romboedrice numite sunt apropiate unele de altele, trebuie să presupunem că volumul specific al particulelor tuturor este aproape egal cu 328,4 (volum specific al particulelor de arsenic):

Os_{10} - 319 Ir_{10} - 284 As_4 - 328

Te_4 - 259 Sb_4 - 244 Bi_2 - 271.

Am luat cele mai probabile modificări ale greutății particulelor, adică presupunem că particulele de osmiu și iridiu conțin același număr de acțiuni, de asemenea arsen, telur și antimoniu. Dar, în același timp, nu există o mare apropiere a volumelor și, în plus, ordinea corpurilor în ceea ce privește volumele nu corespunde ordinii corpurilor în ceea ce privește formele cristaline, așa cum cere legea a doua a lui Kopp (§ 43) .

De asemenea, putem observa că cotele corpurilor simple pe care le-am dat nu sunt echivalente între ele (§ 4), în timp ce cotele altor corpuri izomorfe comparate sunt echivalente, de exemplu, cotele

sărurilor carbonice. În acest sens, observăm, în primul rând, că o cotă de arsen este echivalentă cu 2 părți de teluriu (sau 1 cotă de sulf), dar între timp volumul unei cote de arsen (82.1) nu este egal cu volumul a două părți de teluriu (2x64,7 = 129,4) și, în al doilea rând, să ne amintim toată variabilitatea echivalenților.

Deci, deși metalele romboedrice sunt izomorfe între ele, ele nu au volume specifice apropiate (cota și, probabil, echivalent și particule).

§ 68. Studiile lui Frankenheim * au arătat că corpurile de azotat de potasiu și de azotat de sodiu sunt izodimorfe, adică sunt sub două forme (sisteme rombic și romboedric), fiecare fiind izomorf cu forma corespunzătoare a celuilalt corp. Prin urmare, nu există nicio îndoială cu privire la izomorfismul acestor săruri. Între timp, volumele lor nu sunt deloc apropiate - 301,9 și 239,7.

Desigur, aceste volume sunt determinate în săruri cu forme inegale și anume, pentru azotatul de sodiu în formă romboedrică și pentru azotatul de potasiu în formă rombică, dar cu o modificare dimorfă, volumul specific se modifică foarte puțin, așa cum vom vedea în curând. și, prin urmare, volumele specifice de săruri în ambele forme, fără îndoială, diferă destul de semnificativ unele de altele.

Cu toate acestea, o astfel de diferență semnificativă în mărimea volumelor specifice se găsește foarte des în corpurile care sunt de obicei citate ca exemple de izomorfe. Comparați, de exemplu, corindonul, al cărui volum specific este 54,2, și luciul de fier, al cărui volum este 64,6.

Deci, există cazuri reale de izomorfism fără apropierea unor volume specifice și, prin urmare, pare corect să concluzionăm că izomorfismul nu este o consecință a proximității unor volume specifice.

* Fra nk en h ei m. Pogg. Ann. XL, 447.

Dar de ce există atât de multe cazuri care fac să vedem o legătură strânsă între izomorfism și volume specifice? Răspunsul rezultă clar din legea dată în acest capitol (§ 65) - adesea compușii similari au volume apropiate.

Într-adevăr, numim corpuri izomorfe în sens strict numai pe cele care au multe trăsături similare și între ele au și o formă. Prin urmare, corpurile izomorfe de foarte multe ori, cu proprietăți similare, au volume specifice apropiate.

Astfel, iridiul și osmiul, dintre metalele citate mai sus, au și ele volume similare în timpul izomorfismului, deoarece proprietățile lor sunt foarte asemănătoare în multe privințe.

Toate acestea ne-au determinat să spunem că apropierea formelor cristaline nu este întotdeauna însoțită de apropierea unor volume specifice, sau că corpurile izomorfe și homeomorfe au volume apropiate doar dacă (și atunci nu întotdeauna) atunci când au proprietăți similare. Aceasta rezultă din faptul că 1) corpurile homeomorfe nu au volume specifice apropiate, 2) că corpurile izomorfe, uneori, nu le au și 3) că corpurile izomorfe au volume specifice apropiate doar pentru că sunt similare (în compoziție și proprietăți) .

Kopp a încercat să explice izomorfismul, și mai ales capacitatea corpurilor izomorfe de a se înlocui unul pe altul, prin inegalitatea volumului atomilor lor. Vedem din cele spuse mai sus că această presupunere este la fel de puțin fundamentată ca și presupunerea lui Micherlich despre egalitatea formei atomilor corpurilor izomorfe.

Mai mult decât atât, ni se pare un efort foarte ciudat să deducem din forma și volumul corpului despre forma și volumul atomilor, atunci când presupunem între ei goluri sau atomi eterici (§ 11).

§ 69. Să trecem acum la compararea volumelor specifice de corpuri având aceeaşi compoziţie elementară.

Diverse cazuri de unitate de compoziție (cu diferențe de proprietăți) sunt însoțite de diverse fenomene în raport cu volume specifice. Modificările dimorfice sunt însoțite de o mică modificare a proprietăților, formei și volumului. Într-adevăr, dimorfismul modifică puțin proprietățile, cum ar fi solubilitatea, aspectul,

capacitatea termică, punctul de topire și alte proprietăți fizice, precum și cele chimice. Investigațiile lui Pasteur *au confirmat opinia lui Laurent** despre asemănarea formelor, sau paramorfismul corpurilor dimorfe. Deci, de exemplu, într-o centură perpendiculară pe zonele prismei, în sulf monoclinoedric, Pn = 135°9', n = 90°18' și nP = 134°33', și în sulf rombic, precum și de Micherlich definiție, Pn = 135° 4', p = 89°52' și pr =135°4'. Sulful cristalizat dintr-o soluție în alcool anhidru, conform definiției lui Saint Clair Deville***, are unghiuri în aceeași centură: Pp = 135 °, pp = 90 ° și nP = 135 °. Lodrey**** a găsit același raport în diferite modificări ale acidului titanic, iar studiile lui Pasteur și Niccle au întărit și mai mult opinia că forma se schimbă foarte puțin în timpul unei modificări dimorfice, la fel ca și proprietățile. Trebuie să spunem același lucru despre anumite volume.

sulf monoclinoedric b.p. volum . 609

sulf rombic 581

Spar de var 229.3

Arragonit 211,15

Sârbă de fier...................... 187.8

Junkerita 190.3

Pirite de sulf 74.5

Marcazit (Speerkies)............ 79

Acid tartric drept și stâng 536

Dar când, atunci când forma se schimbă, proprietățile se schimbă și ele semnificativ, atunci și volumele se schimbă semnificativ. Acest lucru este clar mai ales în cazul modificărilor carbonului.

* Pasteur. Compt. rend., xxvi, 353; l'institut, 1848, 94; Ann. d. Chim, et Phys. (3), XXIII, 267.

** Laurent. Compt. rend., xxvi, 632. - Laurent. Metoda d. Chimie. Chiar mai devreme, Laurent G. Kupfer (Pogg. Ann., 1824, II, 423) a vorbit despre apropierea unghiurilor celor două modificări de sulf și var carbonic.

*** Cap. S. C. Dev i 1 1 e. Ann d. Chim, et Phys. (3), XLVII, 94.

**** L o dre y. Compt. rend., XXXIV, 56; l'institut, 1852, 9.

Diamant.........21.16

Grafit 35.7

Antracit... 47

Se știe că compușii metamerici au multe caracteristici și proprietăți fizice foarte asemănătoare. Unele dintre ele au chiar aceeași formă, așa cum se poate observa din studiile lui Laurent, care a numit acest fenomen izomorfism. Dar volumele lor specifice sunt, de asemenea, foarte apropiate unele de altele, ceea ce se vede clar din faptul că greutatea specifică a unor astfel de corpuri este foarte apropiată. Kopp presupune că corpuri similare au exact aceleași volume la punctul de fierbere. Am văzut deja (§ 51) exemple în care modificările metamerice sunt însoțite de o mică modificare a volumelor. Doar atunci când există o diferență între substituțiile tipice și metaleptice, se observă o diferență destul de semnificativă de volume cu o compoziție similară.

Alte modificări izomerice și similare ale compoziției implică, de asemenea, o mică modificare a volumelor, în special cu cât modificarea este mai mică, cu atât proprietățile corpurilor se schimbă mai puțin.

Fibră........... 665

Amidon 661

Sinerod............ 375

Paracyap........... 466

§ 70. Modificările polimerice reprezintă același lucru. Acest fenomen foarte remarcabil poate fi observat din cele ce urmează

cazuri:

Í Stiren C_8H_8 706,5ORsn=88,3
1 Benzină C_6H_6 566 "sn \u003d 94,3
Í Aldehidă C_2H_4O 345» C_2H_4O - -: 345
[Acid acetic, eter $C_4H_8O_2$. . . 611"S2NYU =: 306
[Hidrogen propionil C3H°O . . 459"S3NYU \u003d 459
1 Acid formic, amil $C_6H_{12}O_2$. 825"" =413

Í Acetonă C_3H_6O...............

(Acid butiric, efil $C_6H_{12}O_2$.

Í Hidrobutil C_4H_8O. . . . Acid caprilic $C_8H_{16}O_2$. Í Hidrogenoenantil $C_7H_{14}O$. . { Laurokisliy ephyl $C_{14}H_{28}O_2$. și Efilbutil $C_6H_{12}O$........

I Acid lauric C12H21O2

. 444 ILIS3N:O= 444
. 809 »» = 405
. 549 » CШ8O = 549
. 909 = 455
. 861 » $C_7H_{14}O$= 861
. 1657 = 828
. 916 » $C_6H_{12}O$= 916
. 1419 »» = 710

Din observarea corpurilor de mai sus se poate observa că 1) deși corpurile polimerice în stare de vapori ocupă volume egale (adică au o greutate specifică foarte inegală a vaporilor proporțională cu greutatea particulei), dar în lichid afirmă că au volume specifice foarte inegale. 2) Volumele specifice ale corpurilor polimerice cresc aproape proporțional cu creșterea ponderii cotei, prin urmare, corpurile polimerice prezentate în aceleași formule au volume specifice apropiate. Din același motiv, greutatea specifică a corpurilor polimerice în stare lichidă este aproape aceeași. 3) Aceasta din urmă este cu atât mai adevărată în raport cu o pereche dată de corpuri polimerice, cu cât proprietățile lor sunt mai apropiate unele de altele. 4) Dacă înfățișăm toate corpurile polimerice cu formule egale

(de exemplu, aldehidă, paraaldehidă și metaldehidă C_2H_4O), vom vedea că compușii care au un punct de fierbere mai scăzut și o greutate specifică mai mică a vaporilor au, de asemenea, o greutate specifică mai mică în stare lichidă, adică un volum specific mai mare decât corpurile polimerice • cu un punct de fierbere mai mare și o greutate specifică a vaporilor mai mare. Astfel, aldehida are un volum specific mai mare decât esterul acidului acetic, iar efilebutilul este mai mare decât acidul lauric. Dar, la punctul de fierbere, volumele specifice nu devin chiar aceleași, așa cum cere regula lui Kopp.

Acetona C_3H_6O are ud. volum la punctul de fierbere 485
Ester butiric C_3H_6O »»»467
Aldehidă C_2H_4O »»»348
Esterul acidului acetic C_2H_4O »»»336

§ 71. Pentru a vedea raportul volumelor specifice cu compoziția și proprietățile, comparăm acum un număr de compuși ai diferitelor corpuri cu aceleași elemente. Să comparăm, de exemplu, compuși de potasiu, sodiu, magneziu, bariu, cupru și efil.

Compuși CupruMagneziuBariuSodiuPotasiuEfil
Oxid anhidru conform 1 formula j'ÍR2 "0) * 40359370111319
Oxid de apă după formula RHO. . —78118121169360
Compuși de dioxid de carbon conform formulei 1 y(R2(CO),O2) . . . — 90130135191378
Compus clorurat conform formulei RC1 137137175170240450
Compus sulfat conform formulei 1 y(R2(SO2), 02) . . 140142163169206430
Compus de acid azotic conform formulei R(NO2)O ——288240302511
Compus sulfat acid conform formulei RH(SO2),O2. ——274359598

Din acest tabel puteți vedea următoarele:

1) Compușii de magneziu și cupru au un volum specific mai mic decât compușii corespunzători de bariu și stronțiu. Volum specific

* Am redus toate formulele la o astfel de formă încât să conțină o parte, sau echivalent, din metalul sau radicalul R. Prin urmare, pentru toate corpurile dibazice, am luat doar jumătate din volumele specifice.

aceştia din urmă sunt întotdeauna mai mici decât volumul specific al compuşilor de potasiu, care, la rândul lor, au un volum specific mai mic decât volumul compuşilor efil corespunzători.

2) Diferența dintre volumele specifice ale compușilor corespunzători de potasiu și sodiu nu este întotdeauna constantă. Pentru compușii clorurați este 240-170=70, pentru oxizi apoși 48, pentru oxizi 41, pentru metale 129, pentru sărurile de acid azotic 62, pentru sărurile de sulfat 37, pentru sărurile de sulfat de acid 85 și pentru sărurile de carbon 56. În mod similar, diferența este de asemenea variabilă între compușii efil de potasiu: 210, 291, 208, 209, 224, 239, 187 și între compușii de magneziu și potasiu: 103, 91, 76, 237, 64, 101 și între compușii de bariu și efil: 24275 , 226, 253, 267, 248.

Cu toate acestea, uneori, ca și în acest din urmă caz, diferența de volume este destul de aproximativă, astfel încât poate fi aceeași la o anumită temperatură, dar în prezent nu putem confirma acest lucru cu niciun fapt. Absența acestei rigoare în raport cu volumele specifice ale compușilor corespunzători diferitelor corpuri arată inexactitatea legii echi-rezidualității, care a servit drept bază pentru teoriile lui Schroder și Kopp privind structura corpurilor solide și lichide prin volum, așa cum am văzut deja mai devreme (§§ 42, 46 și 51).

3) Inexactitatea legii echidistantului se vede și din faptul că diferența dintre compușii de clorură și oxigen ai aceluiași metal nu este întotdeauna constantă. Pentru cupru 137-40=97, pentru magneziu 102, pentru bariu 82, pentru sodiu 100, pentru potasiu 129, pentru efil 121, pentru hidrogen 180-56=124, pentru mercur 159-62=97, pentru amil 772-618= 154, pentru acetil 436-296=140, pentru plumb 150-73=77, pentru oxid cupros 147-78=69, pentru argint 165-101=64.

Am văzut o confirmare a aceluiași lucru (§ 46) când am comparat volumele specifice ale metalelor și oxizii acestora. Același lucru poate fi observat dintr-o comparație a volumelor specifice ale diferitelor săruri ale acelorași radicali.

4) Dar și aici, ca și în raport cu compușii diferitelor metale (vezi 1), se observă o anumită ordine. Deci, volumul cotei de oxid (formula ROl / t) este întotdeauna mai mic decât volumul cotei (formula RH, O) de apă

oxizi ai aceluiaşi radical. Volumul cotei de oxid apos este mai mic decât volumul cotei (formula R (CO) '/% O) a sării carbonatice, care, la rândul său, este mai mică decât volumul cotei compusului clor din acelasi radical. Acesta din urmă are un volum specific aproape egal cu volumul specific al echivalentului compusului sulfat, care este mai mic decât volumele specifice ale echivalenților acidului azotic și compușilor sulfat acid. Comandă în termeni de volume echivalente:

Volume mai mici

Oxizi ROV2 sau R2O

Hidroxid RH, O sau R2H2O2

Sarea carbonatată R(CO)1/2, O sau R2(CO), O2

Í Compusul clor RC1 sau R2C12 și

[Compus sulfat R(SO2)V2, O sau R2(SO2)2, O2 Compus acid azotic R(NO2), O sau R2(NO2)2, O2 Compus sulfat acid. RH(SO2), O2 sau R2H2(SO2)2O4

Volume mai mari

Similar

Volume mai mici

(Compuși de cupru și 1 Í compuși de bariu și)

compuși de magneziu J [compuși de sodiu /

Compuși de potasiu Compus Efil Volume vrac

Deci, în seria de corpuri există mai mulți astfel de compuși care au întotdeauna volume specifice destul de apropiate, uneori mai mici, alteori mai mari. Aceștia sunt compuși cu clor și compuși sulfati ai aceluiași radical RC1 și % (R2SO4) sau compuși de sodiu și bariu cu aceleași elemente (de exemplu, BaHO și NaHO, BaCl și NaCl), compuși de magneziu și cupru. Constanța unor astfel de relații ni se pare foarte importantă, pentru că dă cel mai sigur indiciu asupra măsurii în care volumele specifice depind de compoziție sau de acele elemente care formează corpul.

5*

6) Metalele ca compuși ai radicalilor între ele - RR - nu se potrivesc acestei reguli. Astfel, volumul specific al unei îmbinări de cupru (Gu=22) este mai mic decât volumul specific de oxid (Gu01/2=40), pentru magneziu (volum Mg=44, și MgO'/»=35) și bariu (volum Ba=116 și BaO'/2 \u003d 93), dimpotrivă, volumul de oxid este mai mic decât volumul metalului. Pentru sodiu, volumul de metal (152) este nu numai mai mare decât volumul de oxid (70), dar chiar mai mare decât volumul de oxid apos (121) și carbonat (135), iar volumul de potasiu (281) este nu numai mai mare decât volumul de oxid (111), oxid apos (169) și carbonat (191), dar chiar mai mult decât volumul de clorură (240) și sulfat (206) de potasiu. Într-adevăr, fiecare metal este un compus nR + ttR, celălalt metal este nM + nM. Nu putem compara volumele lor, la fel cum nu ar trebui să comparăm volumele de RG1 și MO1 / * sau R (NO2), O și MH (SO2), O2, deoarece comparăm compușii corespunzători, adică care

conțin unul sau mai mulți identici. elemente. Deci, am putea compara volumele specifice de aliaje ale metalelor pe care le-am ales cu unul dintre unele, de exemplu, cu potasiu: GuK, MgK, BaK, NaK, KK și C_2H_5K. Dar nu cunoaștem volumul acestor aliaje.

§ 72. Dar cunoastem aliaje din mai multe metale. Să vedem dacă sunt supuse aceleiași legi a gradualității volumelor, pe care am văzut-o pentru corpurile considerate mai sus:

Compuşi   CuZn£ Bl2HgSnPb
Cupru Gu . . .   44,7   67-69,6*81,4
Zinc Zn. . —55.073—79.690.2
2 Bismut Bi2.   67?73909195102
Mercur Hg. . .   ——9191.995.6107
Tin Sn. . .   69.679.69595.699.6107.3
Pb plumb. .   81.490.2102107107.3114.2

* Din forma tabelului este ușor de văzut cărui compus îi aparține o anumită valoare numerică a volumului. Deci, numărul 69,6 înseamnă volumul specific al aliajului de staniu și cupru conform formulei SnCu. Cifra 44,7 este volumul specific de cupru CuGu.

Din aceasta se poate observa că ordinea corpurilor în ceea ce privește volumul părților din aliaj este următoarea:

Volum mai mic

Cu compuși de cupru

» zinc Zn

» bismut Bi2

» mercur Hg

» tin sn

» Plumb Pb

Volum mai mare

Să comparăm volumele specifice ale altor compuși ai acelorași metale.

Compuși conform formulei   Cupru CuZinc ZnBismut Bi3Mercur HgPlomb Pb
2 GBP   4045596173
1 y(R2(CO)O2)   —88——129
RC1   137——159150
^(R2(SO2)O2)   140145-143151

fă-l destul de generic

§ 72a. Din aceasta noi

Poate sa

si important

concluzie: ordinea în care corpurile sunt dispuse în funcție de volumele specifice de compuși dintr-o serie, aceeași ordine se păstrează pentru alți compuși, dacă compușii corespunzători nu au volume specifice similare.

Dacă volumele specifice ale compușilor corespunzători, de exemplu AB, BB, CB. . sunt apropiate, atunci vor fi aceleași în toate cazurile AX, BX, CX. . uneori mare, alteori mai mic. Să numim primul fel de compuși corespunzători volum diferit

spre deosebire de al doilea, sau corpuri de volum apropiat, cum ar fi, de exemplu, compuși de sodiu și bariu, cupru și magneziu. Compușii de sodiu și potasiu, precum și compușii de oxigen și clor, au volume diferite și, prin urmare, volumul specific al compușilor de sodiu și baritic nu va fi niciodată mai mare decât volumul specific al compusului de potasiu corespunzător, sau compusul de cupru nu va avea un volum specific mai mare decât compusul de plumb. Dacă combinăm în grupuri toți compușii cu volum apropiat (de exemplu, compușii Na și Ba) și dacă aranjam aceste grupuri în funcție de volumul compușilor corespunzători, atunci obținem ordinea în care toate corpurile sunt în raport cu volumele, adică ordinea compușilor de diferite volume. Existența acestora din urmă și constanța raportului în care se află toți compușii radicalilor de volum diferit arată foarte clar dependența volumelor specifice de compoziția chimică, precum și existența radicalilor de volum apropiat și variabilitatea ordinii în compușii corespunzători arată că, pe lângă compoziția chimică, și alte condiții au un efect asupra valorii unor volume specifice, dar că aceste ultime influențe sunt de obicei mult mai slabe decât prima influență. Care sunt cauzele care au cea mai semnificativă influență, vom încerca să indicăm mai târziu, iar acum oferim un experiment de ordinul grupurilor de diferite volume (corpuri) și mai multor grupuri de radicali cu volum apropiat. Desigur, vom lua în considerare doar compușii cei mai obișnuiți, adică cei mai cunoscuți, fără a separa organicul de cel anorganic.

§ 73. Volumul specific mai mare al compuşilor pe care îi comparăm aparţine compuşilor amil: R=C5HX1.

Volumul R R2ORC1RHOR(NO2),O R2(CO), O2

1188 12357726738361381

Cel mai aproape de ei sunt compușii benzoil R=C7H5O. Acest lucru se poate vedea din faptul că volumul:

RC1

719

RHO

635

R2O

1161,6*

În plus, compusul hidrogen al benzoilului RH (ulei de migdale amare) are un volum specific (633) mai mic decât compusul hidrogen al amilului (703).

Urmează efilul. Pentru compușii săi R-C2H5.

R2O RC1 RHO R(NO2), O R2(CO), O2

638 450 360   511756

Că compușii benzoați au un volum specific mai mare decât cei efilici se poate observa și din următoarele fapte: esterul acidului brun, (C2H5)(C9H7O), O. V=1047 sau oxid de cinamil și efil.

Acid benzoic anhidru brun sau cinamil și oxid de benzoil (C7H5O)(C9H7O), O. V = 1353.

Eter sau oxid de efil și efil - (C2H5) (C2H5), O. V = 638.

Eter benzoic sau oxid de benzoil și efil (C2H5) (C7H5O), O. V = 887.

Volumele specifice ale compușilor acetil sunt mai mici decât volumele specifice ale compușilor efil corespunzători. Pentru ei R=C2H3O.

R2O RGl RHO

592 436   353

* Volumul specific de acid benzoic anhidru a fost determinat de mine. Pentru livrarea acestuia, consider o datorie plăcută să le mulțumesc domnilor. Engelhardt și Tyutchev. Am făcut două determinări ale greutății specifice a acidului benzoic anhidru. Ambele au fost produse cu un corp topit pe măsură ce se răcea. Apoi nu s-a întărit mult timp, ceea ce înseamnă că pentru el punctul de topire este mai mare decât punctul de cristalizare sau întărire. Determinările s-au făcut după

metoda Regnault și anume în sticle cu gât îngust. La prima determinare (luând unitatea de greutate specifică a apei la 0°), greutatea specifică a acidului benzoic anhidru s-a dovedit a fi 1,206 la 25,8°; cu al doilea 1.227 la 27.2°. De aici volumul specific = 1412,5: 1, 216=1161,6 la 26,5°.

In afara de asta:

Oxid de acetil I și acetil I (C_2H_3O) (C_2H_3O), O.

Acetil și oxid de efil (C_2H_5) (C_2H_3O), O.

Acetil și tetril oxid (C_4H_9) (C_2H_3O), O.

Efil și oxid de tetril (C_2H_5) (C_4H_9), O.

V=692

V=611

V=819

V=849

Volumul specific al compușilor radicalului de săruri azotate (NO_2) este mai mic decât volumul compușilor corespunzători ai acetilului R=NO_2. Pentru acest radical R_2 există un corp ipotetic, polimer al acidului azotic. Într-adevăr, acidul azotic are o particule în două volume NO_2, prin analogie cu clorul, hidrogenul, efil și alți radicali monobazici - radicalul sărurilor de azotat într-o stare separată ar trebui să aibă o particulă în două volume R_2 = N_2O_4.

Dar din paragraful anterior, putem presupune că greutatea specifică a N_2O_4 va fi apropiată de greutatea specifică a NO_2 și, prin urmare, putem cunoaște volumul specific al lui R_2. Pentru radicalul RHO luat în considerare, va exista acid azotic: RG1 este un compus obținut din acva regia; R(NO_2), O, acid azotic anhidru; (G_2H_6)R,O - ester nitrat etc.

R_2 R_2O RHO (C_2H_5)R,O (C_5H_n)R,0 aproximativ 380 aproximativ 410
259511836

Toate acestea arată clar că volumul specific al compușilor NO_2 este mai mic decât volumele specifice ale compușilor acetil corespunzători și, în consecință, ale efilului.

Apoi urmează compușii clorului R=G1.

R_2	RG1
334	334

Că volumul specific al compușilor cu clor este mai mic decât volumele specifice ale compușilor efil și acetil corespunzători este evident nu numai din valoarea compușilor cu clor, ci și din comparațiile următoarelor corpuri:

Efileacetil (C_2H_5) (C_2H_3O) ar trebui să aibă un volum, la volumul izomerului său

închide.

Butiril hidrogen, adică clorură de Efil (C_2H_5) C1 Efileamil (C_2H_5) (C5NP) Clorura de amil (C5NP) C1

V = 549

V = 450

V = 884

V=772

Și că compușii de clor sunt mai mici decât compușii corespunzători: săruri de azotat - acest lucru poate fi apreciat din următoarele exemple: $(C_2H_6)NO_2$ (ester de azotat) are un volum de 469; (C_2H_5)C1 \ u003d 450; $(G_5H_{11})NO_2$ = 819, a (C5NP)C1 = 772, $C(NO_2)G12(O_2)$ (compus corespunzător clorurii de metil) = 649, a $C(NO_2)$C12C1 = 618. Același lucru se poate observa dintr-o comparație a volumelor radicalilor ambele genuri.

Compușii cu brom și iod sunt aproape ca volum de compușii cu clor, iar compușii cu iod au de obicei un volum puțin mai mare decât compușii cu clor.

Compuși	R2KRPbR(C2H6)RSb2R4Sb2R3AgR
Gl	334240150450703530165
Vg	310286170464753604182
J	321337233497——264

Compușii sinerogeni aparțin și ei acestui grup, deoarece au întotdeauna un volum apropiat de volumul compușilor de clor corespunzători:

Cy2 = 375 HCu = 239 C5HpCu = 752 C2H5Cu = 436

C12 = 334 HC1 = 180 C5NPS1 = 772C2H5C1 = 450

Biblioteca „Runivers1”

Adăugiri

Compușii cu fluor, dimpotrivă, aproape că nu aparțin grupei clorului în ceea ce privește volumul, deoarece reprezintă întotdeauna un volum mai mic:

HG1 = 180 CaCI = 156AsCl3 = 516

HF = 117 CaF = 76,4AsF3 = 301

De aceea, volumul de fluor în sine este probabil mult mai mic decât volumul de clor. Deoarece volumul compușilor de fluor este aproape întotdeauna cu aproximativ 70 mai mic decât volumul compușilor de clor corespunzători, atunci, probabil, volumul de fluor în stare liberă este mai mic decât volumul de clor în stare liberă (R2) cu 2x70, adică 140 sau egal cu 334 - 140 \u003d 194, adică aproape 200. Calculând greutatea specifică din acest volum și greutatea unei cote de fluor, obținem Δ = | opinia este aproape de 1,18.

Compușii radicalului de săruri sulfat au volume mai mici decât compușii corespunzători ai clorului *. În conformitate cu alți compuși, descriem acest radical ca fiind monobazic. R=/4(S02)=S1/20. Apoi R2 va fi acid sulfuros, RC1 clorură de sulf (acid clorosulfuric) % (SO2, CI2); (C2H5)R, O este acid sulfuric, RH,0 este acid sulfuric, R2O este acid sulfuric anhidru etc.

R2

R2 RC1 R2O RHO

276 255 259166

166

Primele două numere arată că compușii /4 (SO2) au un volum mai mic decât compușii de clor corespunzători, iar ultimele două că compușii % (SO2) au un volum semnificativ mai mic decât volumul compușilor efil și acetil corespunzători.

* Am spus mai devreme (acum 2 paragrafe) că compușii sulfatați sunt aproape în volum de compușii cu clor, adică, de exemplu, R2G12 și R2(SO2)O2, dar acum vorbim despre compușii radicali (SO2) în comparație cu compușii radicali Gl, de exemplu, se compară Gl, CI cu (S02)/2G1.

Compușii radicalului luat în considerare au un volum mult mai mic decât volumul compușilor corespunzători (NO2), radicalul sărurilor nitrat, ceea ce se poate observa din exemple:

Compuși în care R =% (SO2) KR, O 206BaR, O 163AgR, O 182
R2 RHO 276 166 (C2H5)R, O 430
Compuși în care R=O2
R2 RHO (C2H5)R, OK.R, OBaR, OAgR, O

380 259 511302258244
„Compușii de potasiu sunt toți aproape în volum cu compușii corespunzători
radical (% SO2), constând în compuși sulfati
■opinii.

R=K

RC1 R2O RHO

240 221 169

Din același motiv, volumul de oxid de potasiu KK,0 (221) este apropiat de volumul de sulfat de potasiu K(SO2)l/% O (206). Am văzut înainte că compușii de potasiu au un volum mult mai mic decât cel al compușilor efil corespunzători. Toate acestea confirmă opinia noastră despre locul ocupat de potasiu în seria radicalilor dispuși în volum; volumul metalului în sine R2 = (561) este mult mai mare decât volumul radicalului compușilor sulfat (276) și chiar al radicalilor compușilor clorură (334), iod (321) și acid azotic (380), dar probabil mai mic decât volumul efilului C2H5, C2H5 și acetil C2H3O, C2H3O în stare lichidă. Această diferență de volum este destul de consistentă cu marea diferență a proprietăților tuturor radicalilor anteriori și potasiului și aici ar trebui probabil să vedem un exemplu de proprietate și volume strict convenite.

Compușii care conțin un radical dibazic găsit în lichidul chimiștilor olandezi (R2=C2H4) aparțin și ei acestei grupe, adică sunt apropiați ca volum de compușii corespunzători ai potasiului și radicalul sărurilor sulfat B = %(C2H4)=CH2 .

Conexiunea corespunzătoare
CH2KAso*
R2, pentru acest radical, judecând prin analogie cu alți compuși organici, va avea un volum de aproximativ 275561276
RC1 sau y(R2C12), adică lichid al chimiștilor olandezi 245240255
R2O este metameric și, prin urmare, este aproape ca volum cu aldohidă, esterul acidului acetic și acidul butiric, al căror volum este de aproximativ 310221259

Compușii de amoniu corespunzători compușilor celor trei radicali anteriori cu volum apropiat au un volum apropiat sau puțin mai mic decât ei, după cum se poate observa din următoarele:

RClR(SO') la OAlum(RMg)(SO')O2-r + 3H́O
Compuși de amoniu R = NH4 218239871658
Compușii de potasiu R = K 240206855610
1 R= -(S02). . . . 255259-1

Deci, K, %(S02); CH2=%(C2H4) și NH4 sunt radicali de grosime apropiată și formează o grupare.

O altă grupare similară este formată din următorii radicali: Na sodiu, hidrogen H, bariu Ba. Într-adevăr, compușii corespunzători de bariu și sodiu, așa cum am văzut mai devreme, au volume destul de similare și sunt întotdeauna mai mici decât volumele compușilor de potasiu. Compușii de hidrogen sunt incluși aici, după cum se poate vedea din următoarele:

RC1R2ORHOR2(SO2)O2R(NO2)O
R = H180IZIZ331259
R = Na170139121337240
R = Ba175186118326258

Compușii de stronțiu, calciu, argint, plumb și mercur au, de obicei, un volum apropiat, atât între ei, cât și în raport cu compușii din grupul anterior, astfel încât să poată forma cu el un grup de radicali în vrac apropiati:

RC1R'OR2(SO2)O2R2SR2(CO)O2R(NO')OR2
R = Na170139337198270240304
R = Sr172152(?)301—254231215
R = Ca156110288-229229158
R = Ag165202363214285244128
R = Pb150146302198259231114
R = Hg159121286180——92

Deși compușii tuturor radicalilor de mai sus sunt apropiați ca volum, metalele în sine (R2) au volume specifice destul de diferite.

Trebuie, ni se pare, să căutăm motivul pentru aceasta în diferența dintre proprietățile metalelor în sine, așa cum am observat acest lucru în raport cu potasiul.

Un grup special de radicali cu volum apropiat este cupru Cu, magneziu Mg, cobalt Co, nichel Ni, fier Fe, mangan Mn etc.

Am văzut de la bun început că volumul compușilor corespunzători de magneziu și cupru este mai mic decât volumul compușilor de bariu și sodiu, acum vom arăta că compușii radicalilor calculați sunt apropiați în volum unul de celălalt.

R2R2ORC1R2(SO2)O2R2S
R = Mg8868,5137283—

R   = Mn48,087,5——136
R   = Si44,779,7137280130
R   = Fe44,6 aproximativ 70-318109
R   \u003d Co42.7 despre 70138274 -
R   = Ni42,473,9—, —106

Zincul constituie tranziția dintre grupul anterior (grupul de sodiu) și cel descris recent (grupul de magneziu).

      R2r2oR2SR2(S02)02
R = Pb   114146198302
R = Zn   5590152289
R.= Cu   4580130280

Între grupul care conține magneziu și grupele următoare (cu un volum mai mic), faza de tranziție este formată din compuși corespunzători oxidului de fier:

            R*R2OR2S
R   = Si44,779,7130
R   = fe29,764,6102
R   = co28,563,2-
R   \u003d sg31.261 -
R   = ni28,371,2—
R   = mn30,971,8—
R   = al44.154.2—

Următorul grup de corpuri cu volum apropiat este format din radicalii titan Ti'/r, siliciu Si'-'2.

Să comparăm volumele compușilor corespunzători acestor radicali între ele și cu compușii grupelor anterioare.

            R2R2ORCl
R   = Na304139170
R   = Cu4580130
R   = al4454?
R   = SiV'3672176
R   = Ti'/!2960170

Prin urmare, vedem că titanul și siliciul formează un grup apropiat cu argila, dar că compușii clorurați ai acestor radicali, care sunt atât de diferiți de compușii clorurați de sodiu, cupru etc., nu se potrivesc cu cei din urmă. Acesta poate fi văzut ca un nou exemplu de schimbare semnificativă a volumelor cu o schimbare a proprietăților.

Adăugiri

§ 74. Ni se pare că ceea ce am spus mai devreme decurge în mod necesar din cele de mai sus: mărimea volumului specific se modifică treptat cu o modificare a compoziției sau cu o substituție și cu o modificare a proprietăților. Înlocuind R în RHO, R2O, RXO, RCl și altele treptat cu amil, efil, clor, magneziu, siliciu, vom obține corpuri de volum specific din ce în ce mai mic.

Dar cât de mare este această schimbare? Fără îndoială, o modificare a compoziției are întotdeauna o influență majoră și, prin urmare, este posibilă aranjarea tuturor radicalilor, judecând după mărimea volumelor specifice ale compușilor respectivi. Iată câțiva membri ai acestei serii:

radicală Volumul R2Volum R'OVolum RG1Volum RHO
C5H11 44411801235772673
C2HÕ 181-638450360
N02 287380410?259
C1 222334?334?
1 SO2. De asemenea, conectează-te aici 200276259255166
R (cu excepția K2), CH2 și NH4 Na. De asemenea, compuși (cu excepția
R2) -Ba, H, Sr, 145304139170121
Ca, Ag, Pb, Hg Mg. Aici, de asemenea, compuși Mn, Cu, Fe, Co, Ni,
76886813778
fe, ni, mn etc.

§ 75. Când avem doi astfel de radicali, dintre care compușii corespunzători sunt similari (de exemplu, omologi sau analogi) și, în plus, de volume diferite, atunci peste ei legea echiresidualității găsită de Schroder și Kopp este adesea aproape confirmată. Dar aceasta nu este o regulă generală.

Să luăm câteva exemple dintr-o serie de compuși anorganici și organici. Potasiul și sodiul contribuie cu majoritatea compușilor

proprietăți similare. Să vedem acum cât de mult se modifică volumul compusului atunci când o unitate de sodiu este înlocuită cu o unitate de potasiu.

La metale, diferența de volume K2 - Na2 = 256,7, adică diferența de la înlocuirea unei cote = 128. Pentru oxizi 41; pentru compușii clorurați 70; pentru oxizi aposi 48; pentru sărurile carbonice 56; pentru sărurile carbonice acide 32; pentru sulfat 39; pentru sărurile sulfat acid 43; pentru săruri de azotat 62; pentru sărurile sulfuroase 63. Vedem că amploarea schimbării nu este constantă: prin urmare, legea rezidualității egale nu este exactă în așa măsură încât ar fi posibil să se găsească volume specifice a priori pe baza acesteia, judecând după numai compoziția. Dacă vom urma alte exemple, vom vedea de multe ori confirmarea acestei propuneri.

Compușii de magneziu și potasiu au o diferență de volum (pentru o parte a metalelor): în metale 236, în acizi 76, în compușii cloruri 103, în sărurile sulfat 65, în sărurile carbonice 102. În același mod, diferența dintre corespunzătoare compușii de plumb și argint, fier și zinc și altele este instabil într-o oarecare măsură, la fel ca proprietățile compușilor respectivi.

Când pentru doi radicali proprietățile anumitor compuși corespunzători diferă semnificativ, atunci, deși pentru alți compuși corespunzători era cunoscută gradul (deși nu echirezistența) în volume, pentru acești compuși similari volumele diferă de obicei semnificativ și chiar foarte adesea nu sunt supuse ordinului. în care se află toți ceilalți compuși relevanți, judecând după volumele lor. Deci, deși compușii de potasiu (K) sunt apropiați în volum cu compușii radicalului (%SO_2) ai compușilor sulfati, dar potasiul (K_2) nu este aproape în volum cu acidul sulfuros (SO_2 = 2 (%SO_2)). Într-adevăr, toți compușii de potasiu diferă în mod egal de compușii %SO_2: unii sunt reprezentanți ai bazelor, alții sunt acizi, dar există încă multe asemănări între ei. Comparați acid sulfuric și potasiu caustic, oxid de potasiu și acid sulfuric anhidru, acid sulfuric anhidru și sulfat de potasiu etc.

Dar între acidul sulfuros și potasiu nu există deloc acel grad de asemănare și nici acel grad de diferență, care este vizibil pentru alți compuși.

În același mod, siliciul și sodiul în stare liberă și sub formă de oxizi au unele asemănări, iar în ambele cazuri sunt de volume diferite, la fel cum compușii magneziului și potasiului sunt de volume diferite. Dar clorura de siliciu diferă puternic în proprietăți de clorura de sodiu și, în același timp, volumele ambilor compuși nu sunt deloc legate în același mod ca volumele altor compuși corespunzători. Aceștia erau (și anume) compuși de sodiu de volume diferite, aveau un volum care depășește semnificativ volumul compușilor de siliciu corespunzători, iar compușii de clorură erau aproape în volum. Priviți acum volumul compușilor corespunzători de siliciu și titan, compuși atât de asemănători în multe privințe. Toți compușii de siliciu relevanți și înrudiți au un volum puțin mai mare decât compușii de titan. Între siliciu și titan este aceeași relație pe care am văzut-o între potasiu și sodiu.

§ 76. Tot ceea ce s-a spus despre influența proprietăților arată încă o dată imposibilitatea judecării proprietăților dintr-o singură compoziție, sau inaplicabilitatea și inexactitatea legii echirezistenței. Același lucru se poate observa din luarea în considerare a volumelor de compuși organici. Acestea din urmă sunt mult mai puțin variate ca proprietăți și, de obicei, proprietățile lor sunt în legătură strânsă și ușor de observat cu compoziția.

De aceea, judecând după compoziție, este posibil să se determine aproximativ punctul de fierbere al compușilor organici, ceea ce nu putem face în raport cu compușii anorganici, așa cum admite însuși Kopp *. Absența acestei diversități în modificarea proprietăților cu modificarea compoziției (cu substituție) are ca rezultat faptul că legea echi-reziduului se aplică în multe cazuri compușilor organici, așa cum am văzut mai înainte (§ 51).

Dar nimic nu ne dă dreptul să credem că aceeași diferență

♦ Corr. Ann. d. Chim, et Phys., 1856, XLVII, 164.

în compoziție la orice temperatură determină exact aceeași diferență de volume. Am văzut că o consecință directă a acestei propoziții este că fiecare element din compuși are o constantă, peste tot același volum. Am văzut că acest lucru nu este justificat de date riguroase și nu putem accepta acest lucru a priori. Să încercăm să mai adăugăm ceva în apărarea părerii noastre că 1) nu se poate concluziona despre volumul corpurilor organice numai din compoziție, 2) că volumul oricărui element din diferiți compuși este diferit și 3) că această diversitate este foarte Grozav.

Pentru o mai bună coerență cu cercetările existente până acum, luăm toate volumele (în paragraful următor) la punctul de fierbere.

Apropo, să cităm cifrele pe care Kopp le oferă pentru volumele de elemente la punctul de fierbere.

Oxigenul V = 48,7 când este în afara radicalului sau de tip HH, O; 76.3 când oxigenul este închis într-un radical.

Hidrogen 34,3, carbon 68,7. Clor 142,5, brom 173,75. Sulf în afara radicalului sau de tip HH, S 141,25, iar în radical 178,75. Azot 14,375, sinerod 175,0. radical NO_2 206,25 *.

În primul rând, observăm că însuși Kopp admite că volumul de oxigen, sulf și azot este diferit, în funcție de locul ocupat de acestea. Dar ce ne poate spune dacă oxigenul este conținut în afara radicalului (în tip) sau în interiorul acestuia? Conceptul de radical este, fără îndoială, doar un dispozitiv sau modul nostru de a explica reacțiile, așa cum a spus excelent Gerard în ultima sa parte a chimiei organice.

Cercetând mai precis (și exprimându-ne în maniera lui Kopp), vom vedea că volumul elementelor simple este variat în corpuri diferite, deoarece un anumit element nu dă întotdeauna corpului exact aceleași proprietăți. Putem observa că în diverse corpuri volumul

♦ Cele mai recente cifre sunt date de Kopp în cel mai recent studiu al său privind volumele specifice de azot. Lieb. Ann., 1856, C, 19.

** Gerhardt. Traité de Chimie organique, IV, 566. (Gerard a murit la 19 august 1856).

elemente (la punctul de fierbere, și cu atât mai mult la temperatura obișnuită) nu este același lucru deja din faptul că numerele date de Kopp, deși satisfac pe deplin unele corpuri, sunt insuficiente pentru altele. Așa de:

Volumul specific la punctul de fierbere Diferență
calculat din numerele Kopp Observat din constatările lui Kopp
Apa 117.4117.370.0
Alcool 391,9388,3+ 3,6
Eter 667.0663.7+ 4.3
Aldehidă 351.1348+ 3.1
Ulei de migdale amare. . Lichid chimic olandez 763.0740+23.0
kov 559.8538+21.8
Clorura de clormetil. . . 422.4409.1+19.3
Clorura de amil 863,6851+12,6
Acid formic metil. . 399,8397+ 2,8
Acid valeric metil. 949.4932+17.4
Oxalat de metil. . 730,9727+ 3,9
Esterul acidului oxalic. . . 1005.71044–38.3
Benzoat de amil. . . 1498.61548–49.4

Volumul elementelor calculat din volumul diferiților compuși nu este același. Pentru a demonstra acest lucru, am folosit următoarea metodă.

Pentru un corp ŐH*ŐP, conform regulii lui Kopp, volumul este egal cu ηX+?ηY + +ρZ=A, unde X este volumul carbonului, Y este volumul hidrogenului și Z este oxigenul (sau clorul) . Pentru a determina X, Y și Z, trebuie să luăm trei corpuri și trei ecuații în care A este o mărime cunoscută.

Să presupunem că ni se dau trei corpuri:
O''°H'”Ő/'°, volumul său este A,
C'"H""Og' »» B,
C','HmOA » » s

Avem trei ecuații

mr0X -|- Y "H Po^ - A, nYX -J- + Pιz - B'

η2X + m2Y -J- p2Z = G.

Rezolvând trei ecuații cu trei necunoscute, obținem

y _ A [m}p2 - m^] + B [m2pQ - mQp2] + C [m(mpl - mTp0] nQm1p2 - n0m2.Pi + /npg2Po - ^ι,ηΰP2 + ^2^0?! - n2pg_P^

γ___ A [d1?2 - "2P1] + B íη2-Pθ - p0P2I ~ H C - ga1P0I

nQm2pi — n^mip2 -|- ^i^oPr — ηρη2ρ$ — n2moPi

2___ A [p2tg - I1 ^ 2I + B [Lot2 - P2TP0] + G ["1 ^ 0 - ^ Oml]

ηθAΠ2/>ι — Π^т1p2 + Л1Пг0/>2 — Π-pђaPo 4“ Л2т1P0 — Λ2,ηθP1

Pe această bază, din volumul a trei compuși de carbon, hidrogen și oxigen, puteți găsi volumul fiecăruia dintre elemente. Să facem mai multe definiții, dar de fiecare dată vom lua doar acele corpuri în care oxigenul ocupă locurile corespunzătoare în afara sau în interiorul radicalului (aderând la opiniile după care s-a ghidat Kopp).

Știind că volumul de alcool C_2H_6O la punctul de fierbere este A=388,3, volumul de apă H_2O este B=117,37, iar volumul de fenol sau fenalcool C_6H_6O este C=649, aflăm că X, sau volumul de carbon, este 65,2, Y, sau volumul de hidrogen, este 35,1, iar Z, sau volumul de oxigen, este 47,1.

Astfel, am găsit volumul mai multor corpuri și l-am aranjat în tabel.

Pentru alcool și fenalcool Pentru cimen și naftalenă Pentru aldehidă, ulei de migdale amare și acetonă Pentru acetonă, cuminol și valeralPentru acid brun efil. acid benzoic efil și acid valeric amil
Dat: volumul specific al primului corp A. . . 388.311533484851321
Oud. volumul celui de-al doilea corp este B 117,3793274011831087
Oud. al treilea volum al corpului C 649—4857431526
Calculați: Volumul specific de carbon X 65.2
63.777.781.2
Volumul specific de hidrogen V 35.136.836.725.635.8
Volumul specific de oxigen în afara razei este de 47,1

Volumul specific de oxigen din radical este ——73,898,0J 0,89

Exact la fel pt

un număr de compuși clorurați avem:

1 Pentru cloroform, lichid de chimist olandez și dicloro-efilenă Pentru cloro-efilenă, clorură de efil și diclorură de tricloro-efilenă Pentru clorură de amil, diclorură de cloro-efilenă și naftalină Pentru cloro-efilenă, lichid de chimistă olandeză și clorură de carbon

telortraclorură de carbon , clorură de amil și chimiști olandezi
lichide numere Kopp
A   532721851721403—
La   538456664538851—
G499894932660538—
X89.078.065.5561.051.068.7 _
La   19.531.7534.5629.142.034.3
Z141.2141.25143.09149.75134.0142.5 _
Volum
clor

Biblioteca „Runivers1”

Deci, nu există nicio îndoială că volumul unui element, de exemplu, carbonul (X), în diferiți compuși variază la fel de mult cu cât volumul de oxigen diferă în diferiți compuși. Într-un cuvânt, volumul fiecărui element are valori diferite, judecând după calculele efectuate în ipoteza că volumul unui corp complex este egal cu suma volumelor corpurilor simple care îl formează.

Să adăugăm la tot faptul că luarea în considerare a volumelor de compuși anorganici respinge în mod clar dependența volumului de o compoziție. Și cu greu putem presupune că compușii organici și anorganici ar fi supuși unor legi diferite ale structurii volumelor. Dimpotrivă, toate faptele binecunoscute confirmă opinia că principalele legi de structură în ceea ce privește volumul tuturor compușilor chimici sunt exact aceleași. Mai mult decât atât, volumul de elemente găsit nu este de acord în majoritatea cazurilor cu volumul elementului într-o stare separată. Deci, Kopp a găsit volumul de carbon (la punctul de fierbere) = 68,7, în timp ce volumul de diamant = 21,16, grafit = 35,7 și antracit = 47. Volumul ponderii clorului în compuși (la punctul de fierbere), conform la Kopp, \u003d 142,5 și în stare liberă 167. Volumul cotei a fost luat în compuși la punctul de fierbere - 173,75 și în stare liberă la punctul de fierbere \u003d 162,6.

Mai mult, observăm că, în unele cazuri, Kopp este forțat să găsească volumul unui radical complex (de exemplu, CN, NO2, SO4), iar în altele volumul unui element simplu (de exemplu, G, Cl, H, O, K), în timp ce aceste elemente formează radicali complecși.^

Astfel, a fost determinat volumul de synerod, iar efil, amil, CO și altele au fost determinate prin elemente. Volumul synerodei din compușii * s-a dovedit a fi aproape de volumul synerodei în stare liberă și, prin urmare, Kopp consideră că volumul de azot în stare liberă va fi egal cu volumul aceluiași element din compuși. Din aceasta, Kopp calculează greutatea specifică a azotului în stare liberă: 87 5

d75 = 6,08, adică azotul aparține metalelor în ceea ce privește greutatea specifică. Totodată, s-a uitat, în primul rând, că conform cercetărilor <

* Corr. Lieb. Ann. d. Chim. ud Pharm., 1856.

Kopp însuși, este evident că volumul unui corp dintr-un compus nu este întotdeauna egal cu volumul său în stare liberă și, în al doilea rând, că, potrivit aceluiași cercetător, volumul de azot din diferiți compuși are o valoare diferită. Într-adevăr, după volumul de compuși, de exemplu, clorură de fosfor sau arsen, sau clorură de potasiu, și după volumul de clor din compuși, nu există nicio modalitate de a cunoaște volumul de fosfor, arsen și potasiu.

Reiterând (§ 51) observațiile noastre despre investigațiile și opiniile lui Kopp, am avut unicul scop de a restrânge (dar nu de a distruge) conceptul de dependență a volumelor de compoziție. Kopp însuși a început recent să recunoască imposibilitatea de a judeca cu exactitate volumul dintr-o singură compoziție și în compușii organici. Peste compușii organici, precum și asupra celor anorganici, gravitează legea principală a acelei coordonări, care este indicată de Kopp și Schroder. Dacă aceste legi ar fi unice, atunci ar fi posibil să se determine cu exactitate volumul după compoziție. Dar ele sunt modificate de alte legi, conform cărora volumele se modifică odată cu modificările proprietăților. Influența simultană a ambelor legi determină modificarea volumelor.

§ 77. O comparaţie a volumelor de compuşi asemănători a arătat, după cum am văzut la începutul acestui capitol (§ 65), că pentru aceştia, cu creşterea ponderii, creşte şi volumul. Iată o modalitate de a afla asemănarea a doi radicali sau corpuri. Comparați, de exemplu, toți compușii de sodiu și potasiu și veți vedea că primii au o pondere mai mică și un volum mai mic decât compușii de potasiu corespunzători. Același lucru trebuie remarcat și despre compușii corespunzători ai clorului și (NO_2) - radicalul compușilor acidului azotic, efil și amil, hidrogen și metil față de plumb, zinc și cupru etc.

Pentru unele organisme similare, acest acord de volum cu mărimea acțiunii se extinde la faptul că volumul se modifică aproape proporțional cu modificarea acțiunii:

$V : V' = n:n'$

sau

t. ɵ. pentru ei ($\Delta = \Delta'$) greutatea specifică este aproape aceeași. De exemplu, indicăm compușii corespunzători unei aldehide obișnuite:

Gravitație specifică

aldehidă...........0,796

hidrogen propionil. 0,79 hidrogenobutirol. . 0,82

hidrovaleral. . 0,82 hidrocapril. . 0,818 hidrogenrutil. . . 0,837

De asemenea, pentru alcooli:

Gravitație specifică

metilalcool. . . 0,804 efilalcool .... 0,799 tetrilalcool. . . 0,803

amilalcool ...0,817

hexilalcool ...0,833

octilalcool ...0,83

Greutatea specifică a compușilor de sodiu corespunzători este întotdeauna aproape puțin mai mare decât greutatea specifică a compușilor de potasiu corespunzători, deși volumele prezintă o relație opusă (diferă semnificativ, iar volumele de compuși de potasiu sunt mai mari decât cele de sodiu) ©

Despre compoziţia compuşilor de silice^

§ 104. Aşa cum materia organică este (condiţionată) de prezenţa carbonului şi abundă în ea, tot aşa (aşa) este regnul mineral {condiţionat de} compuşi silicios*. În scoarța terestră (deseori) există și alți compuși, la fel cum corpuri lipsite de carbon se găsesc uneori în organisme.

Siliciul și carbonul sunt două substanțe care sunt foarte apropiate una de cealaltă în stare liberă, ceea ce este evident mai ales din studii

* Pott, Kartheiser, Schele și Bergman au distins silicea de alumină și var la sfârșitul secolului trecut. Berzelius la începutul acestui secol a stabilit că silicea conține un corp simplu și deosebit de oxigen. Smidson în 1811 a fost primul care a spus că multe minerale sunt săruri ale acidului silicic.

Saint-Clair-Deville, Wöhler și Sfnarmont * * și, între timp, majoritatea combinațiilor lor diferă atât de puternic încât constituie două limite opuse ale corpurilor complexe cunoscute nouă. Unele corpuri, definind natura neînsuflețită, se disting prin constanță, datorită conținutului de metale. Altele aparțin materiei vii organice, sau cel puțin acelei părți a materiei neînsuflețite (dioxid de carbon, partea organică a solului, cărbunele etc.), care provine din organisme

și servește la formarea acestora. Compușii de carbon sunt în cea mai mare parte ușor de descompus și conțin hidrogen sau azot. Diferența puternică dintre compușii de silice și carbon nu îi împiedică totuși să aibă o asemănare destul de semnificativă în unele privințe. Astfel, de exemplu, compoziția multor compuși care conțin unul sau altul dintre aceste corpuri simple este reprezentată de formula:

r^MO®,

unde R este carbon sau siliciu, M este hidrogen, azot sau metale; m, n și X sunt în cea mai mare parte cantități destul de mari, adică compoziția empirică a corpurilor comparate este în general foarte asemănătoare, deoarece nu există nicio îndoială că metalele sunt similare cu hidrogenul și siliciul cu carbonul.

Zahăr $C_{12}H_{22}O$P** Asparagină $C_4(H_8N_2)O_3$

Alcool amilic $C_5H_{12}O$ Ulei de tărâțe $C_5H_4O_2$ Ulei de anason C_7H_8O

Feldspat $Si_6(alK)O_8$

Rodonit $Si_2Mn_2O_3$

Vezuvian $Si_5(Caeal_4)O_{10}$

Labrador $Si_3(Caal_3)O_5$

Augite $Si_2(CaMg)O_3$

etc.

* W o h 1 ɵ r. Pogg. Ann. XCVII, 484; Ann. d. Chim și d. Fiz. (3), XLVII, 116; Chim. Centralbl., 1856, 140; Compt. rupe. XLII, 48. - H. S ainte-C 1 a-ireD oville., Compt. rupe. XLIX, 321; XL, 1034; XLI, 1953; Ann. d. Chim și d. Fiz. XLIII, 31; XIV, J 116; Pogg. Ann. XLVII, 484 și mai ales Ann. d. Chim și d. Phys., 1857 (3), XLIX, 62. - Senarm o n t. Ibid., (3), XLVII, 169; Compt. rend., XLII, 313.

* * Amintiți-vă că folosim unitățile de corpuri simple propuse de Gerard:

Materialul principal al tuturor corpurilor organice sunt patru elemente. Puțin mai mult decât numărul de corpuri simple care formează compuși de silice. Elementele organice, precum și cele minerale, formează cel mai adesea câțiva compuși permanenți, dar uriași ca masă. Acestea sunt amidon, fibre, proteine, dioxid de carbon, iar în regnul mineral - feldspat, piroxen, mica, cuarț. Printre abundența acestor compuși se întâlnesc altele, mai rare și mai aleatorii. Atât corpurile minerale, cât și cele organice sunt ușor transformate în anumite circumstanțe în alți compuși.

În acest caz, apar cu ușurință întrebări: de ce substanțele care sunt atât de asemănătoare ca compoziție și elemente diferă atât de puternic unele de altele în proprietățile fizice și chimice? De ce, cu un număr mic de elemente, depinde diversitatea în corpurile ambelor regate?

Numeroase informații despre compoziția și structura * * a corpurilor organice oferă o oarecare oportunitate de a rezolva aceste întrebări în raport cu acestea, dar lipsa de informații despre structura compușilor silicici nu dă dreptul de a face o soluție generală la aceste întrebări. Toate avantajele studiului stau de partea corpurilor organice. Ele au fost studiate de toți cei mai buni oameni de știință ai timpurilor moderne, de la Gay-Lussac la Gerard și Hoffmann; analiza lor este deopotrivă ușoară și precisă, produsele lor diferă de obicei puternic între ele, părțile corpului cuprinse în ele sunt exact cunoscute, diferitele viziuni asupra lor se îmbină în cele din urmă, încetul cu încetul, într-un singur întreg, lipsit de artificialitate. .

Trebuie să spunem contrariul despre siliciu

0=100, H=6,25, C=75, N=87,5, Si=90,6, K=244, al=57, l, Fe=175, fe=117 etc. Dacă trebuie să folosim cota Berzelius, vom pune litera bl ^Si=3 Si, ¿K=2K, ¿>Al=3al, &Fe=2Fe etc.. În mod similar, cota de siliciu, după Gmelin, ^Si=2 Si=2/3ôSi . De asemenea si=1/2Si.

* A determina structura unui compus chimic dat înseamnă (în prezent) a studia reacțiile acestuia și a arăta asemănarea acestui corp în reacțiile cu alți compuși.

compuși, al căror studiu este dominat de rutină - aproape că nu există un principiu strict și natural. Aceste principii nu numai că nu sunt puse la punct, dar există chiar și o străduință imperceptibilă pentru a le stabili.

§ 107. ... Din aceste considerații, putem deja să vedem că compușii de silice sunt aranjați complet diferit de sărurile acizilor obișnuiți, deoarece în aceste (ultime) săruri, acidul (adică oxidul anhidru) nu înlocuiește niciodată oxidul de bază ^ modificări de proprietate. . Din cele spuse mai sus, putem deja ghici că silicea este foarte aproape de seria oxizilor.

Pentru a explica structura compușilor de siliciu, am încercat să găsim alți compuși mai mult sau mai puțin asemănători cu ei, reprezentând acele trăsături pe care le-am văzut în corpurile pe care le luăm în considerare, am încercat să le găsim un loc în seria corpurilor cunoscute nouă. . Am făcut-o pentru că credem în importanța metodei comparative de studiu.

Cel mai ușor de observat este o oarecare asemănare în compoziția substanțelor silicioase și organice și se impune ideea că structura lor

este similară. Dar o considerație simplă, că în corpurile organice o ușoară modificare a compoziției implică o modificare mare a proprietăților, distinge deja în mod clar ambele serii de compuși, deoarece la compușii silicioi de foarte multe ori o schimbare foarte semnificativă a compoziției aproape că nu schimbă proprietățile.

Dintre un număr de compuși anorganici (săruri), sărurile acizilor boric și fosforic sunt cele mai apropiate de compușii de silice. Această opinie destul de cunoscută este pe deplin justificată de o mulțime de date.

§ 114. Deci, siliciul este înrudit cu alte metale, precum argila este înrudit cu magneziul, precum calciul este înrudit cu potasiul. Cel mai adesea, compuși similari ai perechilor de metale numite nu formează compuși definiți între ei, sunt chiar dificil de combinat, deoarece sunt similari unul cu celălalt. Așa cum magnezia se combină cu alumina, la fel și sulfatul de potasiu se combină cu sulfatul de magnezie sau cu sulfatul de alumină, clorura de sodiu se combină cu clorura de argilă, deci fluorura de hidrogen formează un compus -

cu fluorura de siliciu. În mod similar, alumina se combină cu silice, cu potasiu și alți oxizi. Rareori, Ca_2O înlocuiește K_2O, a12O înlocuiește Mg_2O, rar Si_2O înlocuiește a!2O sau M_2O în general. Substituția are loc mai ușor între Ca_2O și Mg_2O decât între Ca_2O și K_2O sau Ca_2O și a!2O, deci dacă siliciul este înlocuit cu oxizi, cel mai ușor este înlocuit cu a!2O de alumină. Într-un cuvânt, siliciul este un metal, iar oxidul său seamănă cu oxizii metalici și este cel mai apropiat de cei ai argilei și fierului.

Comparați toți compușii de silice și veți găsi compusul de alumină corespunzător. Metalele în sine sunt oarecum asemănătoare, iar compușii lor cloruri, oxizi, hidrați de oxizi, aluminați și silicați sunt atât de apropiați încât este absolut imposibil să se tragă o linie între ele, la fel cum este imposibil să se distingă strict și clar metalele alcaline și pământoase. și compușii acestora.

Atât alumina, cât și silicea sunt solubile în apă în anumite condiții, dar în alte condiții nici cei mai puternici acizi nu acționează asupra lor. Ambele pământuri se combină mai mult sau mai puțin ușor atât cu alcaline, cât și cu acizi tari. Ambii oxizi comparați se topesc greu și nu numai că aparțin aceluiași sistem de cristal, dar au și unghiuri apropiate. Într-adevăr, ni se pare destul de remarcabil că unghiul romboedrului principal al corindonului la marginile mijlocii este de 93°56' *, adică aproape 94°, iar unghiul romboedrului principal de cuarț la marginile de capăt este de 94°. 15z.

Deci, siliciul este un radical hibrid (metal) care poate forma compuși stoichiometrici și, ca izomorf, poate înlocui radicalii cei mai asemănători.

Radicalul acid fosforic, asemănător siliciului prin natura sa hibridă, se deosebește de acesta prin complexitatea sa și prin faptul că nu are alți radicali foarte apropiați de el și, prin urmare, nu intră în substituție izomorfă, sau cel puțin intră la fel de greu (ca Si cu Ca sau K) că nu au fost observați până acum astfel de compuși. . .

♦ Koksharov. Materiale pentru mineralogia Rusiei, I, p. 26.

Dacă 121. Este acum posibil să răspundem la întrebarea pusă? la începutul lecturii: care este diferența dintre compușii de carbon și siliciu, organici și minerali, care sunt similari în multe privințe?

Substantele organice contin mult hidrogen, care este inlocuit in minerale cu metale greu volatile; în corpurile organice, existența radicalilor complecși este de netăgăduit; în compușii de silice nu este nevoie să le recunoaștem, la fel cum nu este nevoie să le recunoaștem în mulți oxizi. Acesta din urmă distinge compușii de silice de compușii de fosfat și de sărurile acizilor sulfuric, azotic și alți acizi. Diversitatea corpurilor organice, cu un număr mic de elemente, se explică prin radicali complecși, adică diversitatea aranjamentului părților, care este dovedită prin izomerie. Varietatea compușilor de siliciu ar trebui să explice doar cantitatea și calitatea elementelor primite.

În măsura în care toți oxizii sunt similari între ei, la fel toți compușii de silice sunt similari între ei.

(Manuscris)*

3 k

EXTRAS DIN ARTICOLUL „LEGAREA PARȚIALĂ A UNOR COMPUȘI ORGANICI LICHIDI”

[380] Produsul lui 2F și greutatea particulei chimice P numesc coeziune parțială M:

M \u003d P-a2 "dg.

Prin introducerea greutății unei particule chimice în studiul coeziunii lichidelor cu o anumită compoziție chimică, am avut în vedere să determin relația dintre greutatea unei particule și coeziune, la fel ca relația dintre greutatea unei particule și a fost găsită greutatea specifică a vaporilor, capacitatea termică, greutatea specifică a corpurilor lichide etc.. particulele și măsura atracției lor reciproce, fără îndoială, ar trebui

există o relație strictă, care, fără îndoială, va fi descoperită atunci când s-a colectat un număr suficient de observații și când teoria legăturii a fost dezvoltată în continuare. Culegerea de material necesar [381] pentru aceasta este subiectul studiilor mele de față și iată primele rezultate ale acestora.

[557] Pentru început, am ales compuși organici, în special omologi, pentru care legalitatea în proprietățile fizice se descoperă atât de ușor. . .

[576] . . . Remarc că în tabelul propus, cotele P sunt luate conform lui Guerard, adică C \u003d 12, H \u003d 1 și 0 \u003d 16. . .

[578] Compararea numerelor de mai sus a condus la următoarele concluzii:

1) Cantitatea de coeziune parțială a fluidelor omoloage crește aproape proporțional cu creșterea ponderii, astfel încât diferența de compoziție pe $nxCH_2$ [579] determină o diferență de coeziune parțială de aproximativ nx70. Această regulă este justificată asupra alcoolilor, acizilor grași și esterilor și asupra aldehidelor aromatice. Această lege, însă, nu este complet exactă, ci doar aproximativă, ca toate legile cunoscute până acum în chimia fizică. Că nu este absolut exact este evident din faptul că diferențele dintre valorile coeziunii parțiale a omologilor nu se modifică în limitele celor mai mari erori probabile.

2) Aderența parțială a corpurilor metamerice. . ., observat de mine, diferă puțin, dar pentru corpurile polimerice (cum ar fi acidul acetic și acidul lactic) diferă foarte mult.

3) Coeziunea parțială a corpurilor complexe este inegală, nici măcar nu se apropie de suma coeziunii parțiale a elementelor, deoarece aceeași diferență de compoziție (de exemplu, prin mai multe unități de carbon), cu o diferență în compoziția chimică a corpuri complexe, uneori implică o diferență pozitivă, alteori negativă a valorilor de aderență parțială. . .

[580] 4) Relația dintre coeficientul de frecare, greutatea specifică și cota nu poate fi exprimată printr-o funcție de forma:

$a2 = const\ p''\ (dg)m$,

unde η și τη pot fi pozitive sau negative, întregi sau fracționale. Dacă o astfel de funcție ar exprima relația dintre a2, P și dg, atunci la P egal, cu o creștere a dg, fie a2 ar crește treptat, fie ar scădea succesiv, dar de fapt coeficientul de frecare în aceste circumstanțe fie crește, fie scade și, în plus, fără secvențe. ..

[581] Am testat formula de mai sus, dorind să știu dacă forța de coeziune nu este o consecință doar a greutății particulelor și a densității corpului (adică, distanța și greutatea particulelor). La urma urmei, Wertheim acceptă că E - elasticitatea metalului - depinde doar de greutatea și cota sa specifică:

h_

E = CODbt (-y-)

Alegând ca subiect de studii coeziunea lichidelor, am presupus doar că aceasta este supusă unei legi asemănătoare. Continuând cercetările pe acest subiect, am în vedere, în primul rând, culegerea de date. Măsura coeziunii corpurilor este, fără îndoială, o proprietate mai caracteristică decât, de exemplu, punctul de fierbere și avem încă foarte puține date despre aceasta. Ulterior, probabil că se va descoperi o relație între coeziune și multe alte proprietăți fizice, de exemplu, greutatea specifică, expansiunea, capacitatea termică, căldura latentă [582] etc. Odată cu dezvoltarea mecanicii moleculare, măsura coeziunii ar trebui să intre ca un necesar dat în rezolvarea majorității problemelor.

(„Revista de minerit, h, 1, 1860, p. 380-381, 557-582)

4k

EXTRAS DIN EDIȚIA A DOUA A CĂRTII „CHIMIA ORGANICĂ”

august 1863

Din prefața autorului

[IV] Cotele folosite de mine sunt legate de hidrogen și sunt:

H = 1

K = 39

C1 \u003d 35,5 Na \u003d 23
Br = 80Ca = 20
J = 127Ba = 68,5
O = 16Fe = 28
S = 32Zn = 32,7
N = 14Sn = 58,8
P - 31,2Pb \u003d 103,5
As = 75Cu = 31,7
C \u003d 12Hg \u003d 100
B \u003d 11Ag \u003d 108
Si = 14Pt = 98,8

Din Introducere

[V]... Acțiunile general acceptate în chimia anorganică se bazează pe foarte multe principii. Pentru unele corpuri, o pondere este cantitatea unui element inclusă în starea de oxidare cea mai scăzută (de exemplu, o pondere de N, C, Fe, Mn a fost găsită în acest fel), această stare de oxidare cea mai scăzută a primit formula generală RO (pentru exemplu, NO, CO, FeO, MnO); pentru alții, o pondere a fost determinată pe baza izomorfismului (de exemplu, s-a găsit o pondere de cupru, argilă); pentru cele trei elemente, din cauza lipsei multor stări de oxidare și a absenței izomorfismului compușilor lor cu alți compuși cunoscuți, ei încă nu puteau aproba acțiuni: și pe una sau alta, mai mult sau mai puțin șocante, anumite acțiuni au fost admis. Deci 7 Legea periodică

a fost cu siliciu, cu bismut, antimoniu etc. Lăsând conceptul de particule ca principal, se ajunge ușor la o soluție generală a problemei cotelor elementelor. Ponderea unui element - sau greutatea atomului său chimic, așa cum o numesc mulți - este cea mai mică cantitate dintr-un element inclusă în particulele compușilor săi (Gerard, Canizaro).

[VI]. .. În consecință, ponderea reală (atom, adică cea mai mică cantitate inclusă în particule) de carbon nu cântărește C \u003d 6, ci C2 \u003d 12; cota de oxigen = O2 = 16, cota de sulf = 82 = 32. Aceste cote modificate sunt adesea notate 0 = 12 = C2, O = 16 = O2, £. = 32 = S2, pentru a distinge aceste acțiuni noi de cele vechi. Dar noi, împreună cu mulți alții, acceptând noua valoare pentru acțiuni, vom păstra semnele obișnuite, adică H = 1, 0 = 16, C = 12, S = 32, Cl = 35,5. Urmând această cale, constatăm că [VII] cota Gl = 35,5, N = 14, P = 31 etc. Acțiunile acceptate în acest manual sunt enumerate la începutul cărții *.

spus mai sus, Canizaro (1858) este foarte mult pe ponderea multor metale, la fel ca Gerard

* Urmând principiul, în consecință s-au schimbat cotele de oxigen și carbon. De exemplu, judecând după faptul că particulele de compuși (volatili) de siliciu conțin întotdeauna două unități de siliciu (de exemplu, Si2Gl4, CSH20Si2O2, unde Si = 14), particulele de mercur conțin două unități de mercur (de exemplu, calomel Hg2Cl, sublimat). Hg2Cl2, Hg2G4Hio mercuric, unde Hg \u003d 100), în zinc - două părți de zinc etc., ar trebui luate pentru o cotă de mercur 200, pentru o cotă de siliciu 28, pentru o cotă de zinc 65,5 etc. avantajul acestei schimbări

în acțiuni constă nu numai în succesiunea ei, ci și în faptul că, acceptând-o, avem o lege generală pentru toate corpurile simple rigide și pentru multe

corpuri complexe: produsul dintre greutatea unei particule și capacitatea termică, împărțit la numărul de acțiuni, este egal cu o valoare constantă care variază între 6 și 7. Aceasta este una dintre consecințele unei implementări stricte a conceptului de o particulă. Destul de de acord cu multe dintre modificările propuse de Canizaro, nu am îndrăznit să le introduc în cursul de chimie organică, mai ales că locul lor este în chimia anorganică. Mai mult, aceste modificări au atras atât de recent atenția încât nu au avut timp să intre în uz general. O expunere mai detaliată a principiului în sine și a consecințelor deduse din acesta, voi încerca să o prezint în chimia teoretică pe care o pregătesc.

Din primul capitol

Proprietăți generale ale compușilor organici

[51] Chimia nu ar trebui să se limiteze la studiul modificărilor compoziției corpurilor, deoarece numai în acest fel este imposibil să se rezolve problema de bază a chimiei despre cauza reacțiilor chimice. Este suficient să subliniem numeroasele fapte care au arătat că condițiile fizice schimbă adesea complet cursul unei reacții. Astfel, în condiții schimbătoare, clorul metaleptic acționează ca tipic. Mai mult, proprietățile și atributele fizice ale corpurilor, care servesc la deosebirea lor, joacă un rol important în reacții, după cum a arătat Bertollet. Aceste motive au creat acea ramură a științei, căreia i s-a dat numele de chimie fizică. Subiectul său, ca și materia chimiei în sine, constă nu numai în descrierea proprietăților fizice și a sistematicii acestora, ci și în studiul modificării proprietăților care are loc ca urmare a reacțiilor și în determinarea acelor cauze care determină atât cursul reacţiilor cât şi cursul modificării proprietăţilor. Acest departament de cunoaștere nu poate fi considerat o aplicație a chimiei la fizică, la fel cum zoochimia și fitochimia sunt aplicații ale chimiei la fiziologia animalelor și plantelor, deoarece chimia nu poate exista fără departamentul fizic, la fel cum fiziologia nu se poate descurca fără chimie.

Chimia fizică, ca știință recentă, a ajuns încă la câteva concluzii generale, dar semnificația ei este deja evidentă din cât de mult a contribuit la conceptele de particule și omologi, iar aceste două concepte constituie cea mai solidă bază a progresului modern în chimie.
.

[71] ...Pornind de la principiul că cauza reacțiilor chimice constă în proprietățile fizice și mecanice ale particulelor, ar trebui supuse unui studiu cuprinzător acele fenomene în care aceste proprietăți se manifestă cel mai clar. Greutatea specifică a corpurilor, raportul lor [72] la căldură, coeziune, coeficientul de compresie (sau elasticitate), mobilitatea lichidelor, forma cristalului, raporturile de lumină și multe alte proprietăți ale corpurilor trebuie să fie

merg într-o relație reciprocă mai mult sau mai puțin directă și depind de greutatea particulelor și de compoziția lor. Dar multe dintre aceste proprietăți sunt încă atât de puțin studiate, legătura lor reciprocă este atât de puțin cunoscută, încât timpul pentru o soluție mai mult sau mai puțin completă și generală a problemei trebuie considerat încă foarte îndepărtat; și de aceea nu ne vom opri asupra unor construcții teoretice care servesc la clarificarea problemelor individuale din această parte a științei.

Din capitolul opt

Hidrogeni carbonici și compuși organometalici Teoria limitelor

[360] . . . Comparând compușii cloruri volatili ai mai multor corpuri simple, vedem că aceștia conțin un număr inegal de cote de clor. Cele două volume corespund: Hg_2Cl; Hg_2CI_2; PCI_3; $AfeCl_3$; $BoCl_3$; Sn_2CI_4; Si_2CI_4; A14C16 și t. π.

[361] Unii dintre acești compuși sunt capabili, direct sau indirect, să treacă în compuși superiori. De exemplu, Hg_2Cl trece în Hg_2Cl_2, PCI_3 în PC13O și PCI_5 etc. Astfel, pentru fiecare corp simplu se cunosc limite mai mult sau mai puțin constante în care se combină cu clorul. Aceleași limite există și pentru compușii organometalici. Dacă se obține un compus care nu a atins această limită, atunci acesta este capabil să se combine direct cu clor, brom, oxigen, sulf etc. Numărul de corpuri simple atașate este determinat de aceleași limite care au fost menționate mai sus.

[362] . . . Azotul, fosforul, arsenul, antimoniul (și probabil bismutul) au două limite:

NX_3, PX_3, AsX_3, SbX_3 și NX_5, PX_5 AsX_5, SbX_5. Compușii cu azot NX_3 (de exemplu, NH_3) nu se oxidează și nu se combină cu clorul, așa cum este caracteristic pentru PX_3, AsX_3 și mai ales SbX_3, dar NX_3 se combină direct cu HCl, HJ, $(C_2H_5)J$, acizi etc. Astfel de compuși, în mod evident, vor aparține

minciună de tip NX_5 = NX3HG1 etc. Mulți compuși de tip PX_3, AsX_3, SbX_3 au, de asemenea, aceeași capacitate de a se combina cu HCl, C_2H_5J etc.

[385] . . . Omologii gazului de mlaștină GMH2w + 2 nu au capacitatea de a forma compuși direcți și, prin urmare, trebuie să fie considerați limitatori, adică compuși saturati. Sunt capabili doar de înlocuire. Alți hidrogeni carbonați, care conțin mai puțin hidrogen C*H2m"2 și,

dimpotrivă, sunt toți capabili de combinații directe, deoarece nu au atins limita carbonului, așa cum Cacodyl nu a atins limita compușilor arsenic. În relatarea istoriei acestor hidrogeni carbonați, vom vedea multe fapte care să susțină acest lucru.

Cele de mai sus constituie principiul de bază al teoriei limitelor compușilor organici. Esența acestei teorii poate fi enunțată în următoarea formă:

1) Limita pentru hidrogenii carbonați sunt compușii având compoziția C”H2n + 2. Restul au mai putin hidrogen, nu au atins limita; hidrogenii carbonați care conțin mai mult hidrogen decât în C”H2M+2 sunt necunoscuți.

2) Acei hidrogeni carboni care au atins limita au capacitatea, prin substitutie, de a forma o serie intreaga de derivati. Produsele metalepsiei sunt esența lor: C”(H, Gl, J, NO2, Br)2n + 2, de exemplu, Cn2n2n + 1C1, CSH^-^C13 etc. Notând prin X toate reziduurile monoatomice capabile să înlocuiască hidrogen al hidrogenului carbonic, obținem formula generală pentru toți derivații hidrocarburilor saturate: C "X2m + 2, unde X poate fi înlocuit cu cote de H, Cl, Br, J, NO2, HO, C2H5, OH3 etc. Derivate de hidrocarburi saturate C" X2n + 2, deci, ca și ei înșiși, nu sunt capabili de combinații directe, ci doar suferă substituții. De aceea, de exemplu, iodura de etil C2H5J \u003d CnX2n + 2 nu este capabilă de compuși direcți cu diferiți X. Dacă se combină, de exemplu, cu (Hg2), cu N (C2H5) 3 etc., este doar deoarece aceştia din urmă nu şi-au atins ei înşişi limita şi se străduiesc să o atingă prin combinare cu diverse substanţe.

3) Capacitatea hidrogenilor carbonați, care nu au atins limita tC „H2” „2m, de a intra în compuși direcți se extinde la derivații lor. De exemplu, nu numai etilena C2H4, ci și bromoetilena C2H3Br este combinată cu brom. nu numai naftalina, dar și produse ale metalepsiei sale Alil iodura și alilul însuși C3H5J și SvH10 nu au atins limita și, prin urmare, sunt capabili să se combine cu halogenuri etc., formând, de exemplu, C3H5Br3, C6H10J4.

4) Compușii CMX2w „2m, care nu au atins limita, atunci când sunt combinați cu diverse substanțe, se apropie de limită sau chiar o ating. Astfel, etilena și omologii săi C”H2i nu au atins limita. Combinarea cu C12, Br2, Cy2 , etc., ating limita GWX2W + 2, deoarece formează C „H2WC12, unde suma acțiunilor este X = 2n - | ~ 2. Naftalina C10H8, combinându-se cu halogenuri, formează C10H8C12, • C10H8C14 etc. și se apropie astfel de limita CuX2w + 2 .

[389] ... 8) Astfel, toți compușii organici sunt împărțiți în compuși limitativi, a căror compoziție este CwX2w + 2 (hidrocarburi grase, adică gaz de mlaștină și omologii săi, alcooli grași, glicoli etc., grași și alți saturati) . acizi), și pe compuși care nu au atins limita. Acestea din urmă, judecând după cât de departe nu au ajuns la

limită, aparțin unor etape diferite. Prima etapă este CWX2” (etilena și omologii săi, compuși alilici, ordinea acrilice, acizi itaconic, fumaric etc.), a doua etapă este CMX2”-2, a treia este C”X2”-4, a patra este CWX2 ” 6 etc. e. Aceasta din urmă include alcoolii și acizii aromatici.

(„Chimie organică”, ed. 2, Sankt-Petersburg, 1863, tip. „Utilizare publică”, pp. IV, V-VI, 51, 71-72, 360-362, 385-386, 389)

L

DIN LUCRĂRI PRIVIND COMPUȘI NECERȚI ȘI MOLECULARI ÎN LEGĂTARE CU LEGEA PERIODICĂ

(1864-1887)

unsprezece

EXTRAS DIN TEZA DE DOCTORAT „RESPECTUL ASUPRA COMPUSULUI DE ALCOOL CU APA” PREZENTATĂ DE D. I. MENDELEEV

(1 decembrie 1864). 1865

Din Introducere

[3J Compușii chimici nedeterminați au fost studiați foarte puțin în comparație cu importanța pe care o au în seria corpurilor complexe. Asemănarea celor dintâi cu anumiți compuși chimici este indubitabilă din modificarea proprietăților care are loc la formarea ambilor, chiar și în stare de vapori. Sunt deja cunoscute multe legi exacte cu privire la așa-numiții compuși definiți și există motive de a crede că legea de bază a acțiunilor, care se manifestă nu numai în momentul formării de noi compuși definiți, ci are o semnificație proprie pentru starea de echilibru chimic, că această lege ia parte și la formarea unor astfel de compuși caracteristici nedeterminați ca soluțiile. Unul dintre principalele motive pentru aceasta este opinia de mult timp că, în formarea soluțiilor, cea mai mare modificare a proprietăților are loc atunci când există un raport comun între cantitățile de substanțe care constituie soluția. Cercetările s-au concentrat predominant pe modificarea volumelor care are loc în timpul formării soluțiilor. Uhr, Rudberg și Kopp au contribuit în special la stabilirea acestei opinii în știință. Dacă această opinie

cu coincidența celei mai mari compresii cu raportul de lipit - s-a dovedit că această coincidență ar putea servi drept bază pentru studierea legilor de formare a compușilor chimici nedeterminați. Între timp, validitatea acestei opinii nu poate fi considerată strict dovedită, deoarece niciuna dintre investigațiile de acest fel nu poate

rezista criticilor fie din cauza incompletitățíi datelor, fie a lipsei indicațiilor metodelor de observare, fie a gradului mic de acuratețe al observațiilor. . Există chiar și studii, precum Beano, asupra unei soluții de apă și acid sulfuric, care resping direct validitatea opiniei că cea mai mare compresie coincide cu raportul de lipit. Primul scop al lucrării propuse este o culegere de fapte care ar putea servi pentru un răspuns pozitiv sau negativ la întrebarea luată în considerare. În acest scop, a fost aleasă pentru prima dată o soluție - apă și alcool. . .

[4] În studiul propus acum, încerc să evit orice considerații teoretice despre natura soluțiilor, din cauza lipsei unor date eventual exacte, a căror marjă de eroare ar fi cunoscută. Cu toate acestea, consider că nu este de prisos să notez că luarea în considerare a totalității faptelor cunoscute în prezent referitoare la compuși chimici nedeterminați mă conduce la convingerea că anumiți compuși chimici sunt doar un caz special de compuși chimici nedeterminați, că un studiu mai complet al compușilor chimici nedeterminați. acestea din urmă se vor reflecta în opinii teoretice asupra întregului set de informații chimice. Colectarea materialelor necesare pentru a rezolva problema compușilor nedeterminați este sarcina lucrării mele, din care ofer primul exemplu în acest eseu. . .

Din capitolul patru

Pe cea mai mare compresie care are loc în timpul dizolvării reciproce a alcoolului anhidru și a apei

[79] Comparând definițiile diferiților observatori și ținând cont de cea mai mare eroare în observațiile lor, se poate concluziona că cea mai mare compresie are loc la 44-49% din greutate.

alcool. Pe această bază, dorind să determine cât mai precis posibil compoziția acelui amestec de alcool și apă, care la diferite temperaturi corespunde cu cea mai mare compresie, am investigat amestecuri care conțin de la 40 la 50 la sută alcool anhidru. Acest studiu constă din două părți principale: prepararea amestecurilor și determinarea greutății lor specifice. Voi descrie primul, al doilea este menționat în al doilea capitol...

[95J] Astfel, ipoteza că cea mai mare compresie coincide cu 46% la toate temperaturile nu conduce la contradicție între fapte și calculul bazat pe această ipoteză și, prin urmare, poate fi admisă.

Această coincidență trebuie acceptată deoarece cantitatea de compresie se modifică semnificativ cu temperatura și, în ciuda acestei modificări, punctul de cea mai mare compresie nu își schimbă locul. Este imposibil să atribuim un astfel de fenomen oricărui alt motiv decât formarea unei legături mai puternice decât [96] toate celelalte. Această rezistență este ușor de explicat prin analogia dintre

compoziția soluției, care se caracterizează prin cea mai mare compresie, și compoziția așa-numiților anumiți compuși chimici. Atât soluția cu cea mai mare compresie, cât și anumiți compuși chimici corespund unui raport simplu de lipit. Coincidența cu raportul de cotă simplă a compoziției alcoolului la care are loc cea mai mare compresie este dovedită printr-o sinteză nu mai puțin riguroasă decât sinteza și analiza chimică obișnuită. . .

Reguli

Pentru dezvoltarea unei teorii mecanice a fenomenelor chimice, este necesar în primul rând să studiem compușii chimici nedeterminați, influența maselor și fenomenele care însoțesc reacțiile chimice.

Este posibil să se distingă numai amestecarea mecanică de amestecarea moleculară și este nerezonabil să se subdivizeze pe acesta din urmă în chimic și fizic.

Formarea anumitor compuși chimici este o formă particulară de amestecare moleculară.

Adăugiri

Compușii chimici nedeterminați, cum ar fi soluțiile, nu pot fi separați clar de anumiți, sau așa-numiții compuși chimici adevărați.

Compușii de silice nu sunt săruri, ci sunt legați de oxizi exact în același mod în care aliajele sunt legate de metale.

Chimia nu oferă niciun motiv să acorde o importanță reală metodei atomice de studiere a fenomenelor moleculare.

Conceptul de limită a compușilor chimici sau conceptul modern de atomicitate a elementelor poate fi considerat ca o dezvoltare a viziunii tipice a lui Gerard.

Natura diferită a hidrogenului din compuși depinde în primul rând de elementele cu care este asociat.

Conceptul de reziduu de apă HO (hidrogen 1, oxigen 16) este la fel de real ca și conceptul de metil CH3 (carbon 12), clor etc.

Adăugarea de oxigen este dublă.

Până acum, pentru compușii organici, este bine cunoscut un singur tip de adăugare și eliberare de dioxid de carbon și pot exista cel puțin două.

(„Discurs despre combinarea alcoolului cu apa”, prezentat de D. Mendeleev, Sankt Petersburg, 1865, tip, „Beneficiul public”, pp. γρ> 95-96)

21

PE UNOR AȘA-NUMIȚI COMPUȘI MOLECULARI *

Trem (1834-1836), în timp ce investiga compușii apei, a distins diferite forme de adăugare a apei, în principal pe baza capacității mai mari sau mai mici de separare și înlocuire a acesteia cu alți oxizi și săruri, adică în limbajul folosit acum, conform la capacitatea

* Articolul propus este compus din două comunicări: una dintre ele, referitoare la compușii de amoniac, a fost prezentată în martie 1870 Societății Ruse de Chimie (vezi Zh.R.Kh. Obshch., 1870, p. 91), iar cealaltă în august 1871 la Congresul Naturaliştilor de la Kiev (vezi Zh.R.Kh. General, 1871, p. 249).

hidrogenul continut in apa atasata sa intre in reactii de dubla descompunere. Diferența stabilită de el între adevărații hidrați și compușii cu apă de cristalizare nu a fost destul de accentuată. El a stabilit între ele o formă intermediară de apă adăugată și anume: a introdus conceptul de salină (salinische Wasser) * apă, capabilă să fie înlocuită cu săruri.

De exemplu, este suficientă următoarea indicație, preluată din studiu.

Declarațiile lui Graham:
H2OSO3 conține doar apă bazică, care este înlocuită cu baze.
H2OSO3(H2O) conține, în plus, apă sărată, înlocuită cu săruri, un hidrat capabil de cristalizare.
H2OSO3(K2SO4) este o sare care reprezintă o astfel de substituție.
ZnOSO3 este o sare incompletă, la fel cum acidul metafosforic este un acid fosforic nesaturat.
ZnOSO3(H2O) este sare plină, care conține apă sărată menținută la 410 ° F.
ZnOSO3(OH)6H2O conține și apă de cristalizare, care este ușor de separat.

ZnOSO3(K2SO4)6H2O este o sare în care apa sărată este înlocuită cu sulfat de potasiu.

Aceste concepte au supraviețuit fără o elaborare suplimentară, deși parțial în alte expresii** până la vremea noastră. Dar în prezent, acea distincție, care la început nu era clară, a devenit aproape absolută, mai ales ca urmare a asumării conceptului de așa-numiți compuși moleculari. Mulți sunt înclinați să numească astfel de compuși, toți acei compuși care nu trec în vapori fără descompunere, adică cei pentru care punctul de fierbere este mai mare decât

*Pogg. Annalen, 1836, volumul 38, p. 123

**Erlenmeyer. Beri. Veg., 1869-289

Temperatura de descompunere. O astfel de definiție nu rezistă nici măcar criticilor slabe, deoarece în acest sens, oxidul de mercur și acidul sulfuric și amoniacul și pentaclorura de fosfor, diclorura de cupru, chiar și toate sărurile, vor trebui să fie numărate printre compușii moleculari . Un astfel de concept este atât de artificial încât poate fi potrivit doar pentru idei speculative unilaterale. Majoritatea hidraților minerali în acest sens ar trebui considerați compuși moleculari, în timp ce unii, destul de analogi acestora, se vor ridica în acest caz la o categorie diferită de substanțe. Naturalitatea va fi apoi încălcată până la limitele extreme. Acest punct de vedere și-a pierdut ultimul suport atunci când Wurtz* a arătat că vaporii PCI5 la presiuni și temperaturi scăzute sunt într-o stare de disociere, ca vaporii de apă la 1200°. Având în vedere deficiențele punctului de vedere de mai sus, mulți chimiști, cum ar fi, de exemplu, Wurtz, consideră că toți cei care sunt capabili de reacții de dublă descompunere sunt compuși atomici, adică nu moleculari, adică, desigur, prin cei moleculari. care sunt incapabili de ele. și ținând cont de compușii cu apă de cristalizare.

Înlocuirea unei părți din apa de cristalizare a sării, dovedită de Graham, vorbește clar împotriva posibilității de a distinge compușii moleculari de compușii atomici prin intermediul fenomenelor de substituție. Vom vedea alte dovezi în acest sens și din cele de mai sus rezultă că din ideile obișnuite despre diferența dintre compușii atomici și moleculari este imposibil să se deducă o singură trăsătură distinctivă strictă și clară și, în această remarcă preliminară, îmi rămâne să menționați doar încercarea lui Rathke ** de a depăși aparentul că există dificultăți. Esența a ceea ce propune el este evidentă din următoarele cuvinte: „o substanță poate fi considerată ca o simplă juxtapunere de particule numai atunci când 1) când părțile sale constitutive sunt compuse prin adăugare directă.

Berlin. Berichte, 1869-162♦ Berlin. Berichte, 1869-703 d.Hr.

Ƅ>

în astfel de condiții (temperaturi etc.) în care acești constituenți sunt în sine constanti, dacă s-au format deja o dată, 2) și când acești constituenți, în plus, își păstrează proprietățile chimice. Prin urmare, el recunoaște compușii de tetraamoniu drept criteriu pentru azotul având cinci atomi, deoarece nu se poate obține un hidrat din triamină și alcool. În același sens, el recunoaște și compușii ferrugino-cianogeni ca cemoleculari. S-ar putea doar aștepta în acest

caz exemple de compuși moleculari reali. Dacă definiția lui Rathke este adevărată și exactă, atunci nu există compuși moleculari, deoarece se știe că proprietățile chimice se schimbă chiar și prin simpla dizolvare, sau cuvântul proprietăți chimice trebuie să implice un concept nedefinit și inexistent.

Motivul principal, dacă nu singurul, pentru stabilirea conceptului de compuși moleculari sunt substanțele asemănătoare sărurilor care conțin apă de cristalizare sau capabile să se combine reciproc în așa-numitele săruri duble. Până acum, cu puține excepții, nu există generalizări care să explice formarea unor astfel de compuși, iar de îndată ce cercetătorul întâlnește astfel de compuși sau alții care se formează ușor din părți constitutive și sunt ușor distruși de către aceștia, îi numește moleculari, mai ales când formarea lor nu este prevăzută de ideile actuale despre natura acelor elemente care fac parte din substanțele combinate. Prin urmare, atât $KC1J_4$, cât și $H_2S_2O_7$ sunt numiți compuși moleculari, deși nici $KClJ_3$, nici $K_2Cr_2O_7$, nici mulți alți compuși analogi cu aceștia nu sunt considerați ca atare.

Precaritatea conceptului de compuși moleculari, cred că în articolul propus să fie evidentă în două moduri. În primul rând, mă refer la compușii sărurilor cu amoniac și, pe baza fenomenelor cunoscute și observate, demonstrez asemănarea acestora cu compușii care conțin apă de cristalizare. Și se știe că mulți dintre acești compuși de amoniac sunt foarte puternici și intră în reacții chimice ascuțite și, prin urmare, în categoria moleculară.

compușii nu trebuie incluși. Adevărat, există și compuși ai amoniacului cu săruri foarte instabile, dar de la bun început demonstrez că nu există niciun motiv să recunoaștem o diferență esențială între acestea din urmă și cele puternice, așa cum nu există niciun motiv să considerăm instabile * sarea de cărbune-alumină să fie diferită în natură de sarea mai stabilă de cărbune-magnezie. Această secțiune constituie prima parte a articolului. A doua parte este dedicată indicarii posibilității de generalizare a informațiilor despre conținutul de apă de cristalizare în săruri, pe baza acelor concepte de substituții și limita compușilor care stau la baza generalizărilor despre compoziția sărurilor, bazelor, acizilor și hidraților acestora. In aceea; secțiunea, încerc să subordonez materialul acumulat de informații despre apa de cristalizare acelor concepte care stau la baza legii pe care am propus-o cu privire la relația periodică dintre proprietățile elementelor și greutatea lor atomică, θ Dacă considerentele mele sunt recunoscute drept corecte, atunci între hidrați și compușii cu apă de cristalizare ar trebui să vadă doar o astfel de diferență între diferitele grade de substituție, de exemplu. ca între C_2H_6, C_2H_5C1, $C_2H_4C1_2$. . . C_2C1_6 sau ca între C_6H_6 benzen, $C_6H_4(OH)_2$ oxifenoli și $C_6H_3(OH)_3$pirogalol. Diferența de forță depinde, după părerea mea, în ambele serii de aceleași cauze.

Opiniile asupra naturii unui număr mare de compuși care conțin săruri și amoniac se bazează exclusiv pe recunoașterea caracterului atomic al acestor compuși. Ei încearcă să demonstreze fie conținutul de amoniac, care, după cum credea Ken, înlocuiește oxigenul, fie în ele, împreună cu Graham, Gerard și alții, văd amoniac, în care o parte din hidrogen este înlocuită cu un metal, sau recunosc în acestea conținutul de amoniu, în care o parte de hidrogen este înlocuită cu metalul sării și apoi a format sarea corespunzătoare; iar dacă această idee nu este suficientă, se presupune că în acest amoniu o altă parte a hidrogenului, în plus, a fost înlocuită cu o nouă cantitate de amoniu. Conform acestei idei, atât de strălucit dezvoltată de Schiff*, nu se pot pune limite cantității de amoniac adăugat. Un spectacol ca acesta

* Lieb. Annalen.

\j\) jJty

Fotocopie 19. Serii de elemente cu hidrați ai oxizilor lor (1870-1871)

Blomstrand*, recunoscând că amoniacul, având două afinități, devine între un metal și un halogen, sau între amoniac și un halogen. Nu cred că aici să intru într-o critică a acestor idei și nu doresc să ofer o nouă încercare de vedere speculativă asupra unor astfel de combinații; Atragem atenția asupra acestor idei teoretice doar pentru a reaminti clar dorința generală de a aduce compușii de amoniu sub ideea dominantă în prezent de compuși nemoleculari obișnuiți și pentru a arăta deficiențele tuturor ideilor de acest fel, că există nici cel mai mic motiv pentru a judeca nici măcar cantitatea, ca să nu mai vorbim de calitatea amoniacului, care este atașat diferitelor tipuri de săruri. Este foarte important pentru mine aici să stabilesc conceptul că compușii de amoniac sunt ca toți ceilalți, așa-numiții compuși atomici și, prin urmare, îmi voi aminti câteva fapte care pot dovedi acest lucru. Hidrații de cobaltiac și platinaci nu au fost încă obținuți direct, la fel cum hidrații de tetraamoniu nu se obțin din alcool și triamine; dar la fel cum iodura de tetraamoniu este capabilă să producă hidrați, atâtea săruri de cobaltiac și acizi de platină, sub influența alcalinelor, formează hidrați alcalini saturati cu acizi, iar formarea de săruri simple de amoniu nu se observă, ceea ce confirmă faptul că în acești hidrați. amoniacul nu s-a separat încă de • oxidul metalic. Absența posibilității de obținere directă prin adăugare și capacitatea de a intra în duble descompunere, precum și pierderea proprietăților de bază ale amoniacului, sunt dovezi clare că între amoniac și hidratul de metal a avut loc aceeași unire intimă în acest caz, ca în orice alt caz de compuși chimici adevărați, fără îndoială, atomici. Pe de altă parte, modificarea caracterului chimic al oxidului sau sării după combinarea acestuia cu amoniacul, precum și pierderea proprietăților de bază ale

acestuia din urmă, este atât de mare în multe cazuri bine-cunoscute de compuși ai amoniacului încât un alt criteriu. a fost stabilit pentru caracter

* {Nota de subsol în manuscris lipsește.}

Istoria compușilor moleculari nu este aplicabilă aici în niciun fel și, prin urmare, este cert că compușii de amoniac ar trebui luați în considerare, chiar și cu conceptul actual de compuși moleculari, nu ca atare. Există, totuși, o încercare de a distinge între compușii amoniacali unii ca moleculari și alții ca atomici; deci sunt considerați uneori compușii de cupru amoniu care se prăbușesc ușor ca moleculari, iar compușii de cobalțiu ca atomici. Motivul acestei diferențe trebuie căutat în rezistența relativă a acestor compuși. În opinia mea, gradul diferit de compuși ai amoniului metalic este determinat de natura de bază a oxidului sau a acelor săruri care fac parte din compușii de amoniu metalic: cu cât oxidul este mai acid, Ti, adică, cu atât este mai puțin capabil să sature acizii. și cu cât reprezintă mai mult capacitatea de a reacționa cu alcalii, cu atât mai mulți compuși de amoniu, sau compuși ai amoniacului cu săruri corespunzătoare acestuia, vor fi mai durabili datorită proprietăților de bază inerente amoniacului, manifestate în capacitatea acestuia de a se combina cu acizi și chiar cu anhidridele lor, dar nu intră în compuși cu baze, hidrați bazici, alcooli etc. n. Din acest motiv oxizii de platină, care sunt atât de acizi și constituie baze atât de slabe, dau acizi solizi de platină. Același lucru trebuie remarcat în ceea ce privește oxidul de cobalt. Oxidul de cobalt în sine nu mai este o bază foarte energetică; prin urmare, sărurile sale nu dau compuși stabili de amoniac. În continuare, voi prezenta fapte care arată direct că compușii de amoniac ai sărurilor de oxid de cobalt nu diferă în niciun fel de compușii de amoniac ai oxidului de nichel sau oxidului cupros și, în consecință, de compușii de amoniac similari înrudiți cu zinc, calciu, magneziu și altele. Dar cobaltiacii obișnuiți nu corespund oxidului de cobalt, ci oxidului și sărurilor sale; oxidul de cobalt, după cum se știe, este o bază incomparabil mai slabă decât oxidul de fier sau de crom și, prin urmare, proprietățile acizilor trebuie să apară în sărurile sale, deoarece atât elementele acidului, cât și elementele oxidului de cobalt, ca să spunem așa, atrag amoniacul datorită proprietăților sale de bază ca anhidride și hidrați

acizii au această proprietate. Pentru a demonstra poziția conform căreia rezistența compușilor metalici de amoniac depinde tocmai de proprietățile de bază slabe ale oxidului conținut în sarea la care se adaugă amoniacul, pot fi citate multe fapte, chiar și din cele

observate în 1830 de Heinrich Rose, care a subliniat: cazul unei legături directe a amoniacului cu sărurile de cupru, cobalt, nichel, magnezie, chiar calciu, dar nu și cu săruri de bariu. Clorura de calciu reține amoniacul, iar clorura de bariu nu reține amoniacul, ceea ce se explică, conform sensului prezentării de mai sus, prin proprietățile de bază mai dezvoltate ale oxidului de bariu în comparație cu oxidul de calciu. În același timp, voi adăuga din observațiile mele că, de asemenea, sărurile medii ale metalelor alcaline nu rețin amoniac și, ceea ce a fost deosebit de instructiv pentru mine, sărurile duble formate din metale alcaline și cupru, nichel, cobalt, fier, cum ar fi, de exemplu, $CuSO_4K_2SO_4$, chiar și în stare anhidră nu reține deloc amoniacul, deși $CuSO_4$ absoarbe amoniacul extrem de lacom, mai ales în stare anhidră. Acest lucru se explică, în opinia mea, prin faptul că oxidul de cupru, în limbajul obișnuit, este o bază cu energie scăzută, care, după cum se spune, nu saturează acizii și, prin urmare, are o reacție acidă și, prin urmare, voi adăuga , și este capabil să rețină amoniacul și, în plus, , din același motiv, poate forma cu ușurință atât săruri bazice, cât și săruri duble cu sărurile de metale alcaline. Sarea de serpopotasiu, deși există o sare medie, dar în ea proprietățile energetice de bază ale potasiului nu sunt încă pe deplin satisfăcute, ceea ce se manifestă în mod clar în ușurința cu care se formează sărurile acide ale acestei baze. Așa cum se formează sarea acidă sulfat de potasiu, apare și sarea dublă de cupru și potasiu: în primul predomină caracterul acidului, în al doilea, baza. În combinația reciprocă, nu va mai exista acel caracter acid care este caracteristic sării de cupru-sulfură în sine și, prin urmare, sarea dublă nu reține amoniac, deși sarea simplă este capabilă de acest lucru.

Astfel, constanta relativă a diferitelor săruri metalice de amoniac trebuie explicată în caracteristică

proprietățile acelor baze care sunt formate din metale și fac parte din aceste săruri. Trebuie menționat aici că Wiedemann, în studiile sale extrem de remarcabile asupra proprietăților magnetice ale compușilor chimici ai metalelor din grupa fierului, a căzut în eroare atunci când a comparat diferiți compuși de amoniu, pe care am încercat să o infirm în rândurile anterioare. În al doilea său memoriu, plasat în volumul 135 (1865), p. 209, el compară momentele de magnetism temporar excitat în săruri de un electromagnet puternic și constată că pentru sărurile anhidre și pentru sărurile care conțin apă, precum și pentru sărurile corespunzătoare dat fiind starea de oxidare a unui metal cunoscut, aceste momente sunt aceleași sau aproape aceleași. El a observat exact aceeași asemănare pentru compușii sărurilor de oxid de cupru și oxid de nichel cu amoniacul. Deci, de exemplu, pentru sulfatul de cupru anhidru, se obține o valoare de aproximativ 43; dacă se combină cu apa și chiar dacă se dizolvă în ea, atunci amploarea momentului nu se schimbă. Diclorura de cupru în stare solidă are un moment magnetic de aproximativ 41, adică aproape la fel ca cuprul.ku-. purcel Aceeași valoare a momentului se obține și pentru cei patru compuși ai sulfatului de cupru cu amoniac investigați de Wiedemann, luați în stare

solidă. Într-adevăr, pentru compusul vitriol $5NH_3$, momentul s-a dovedit a fi 43,48; pentru compusul cu doi amoniac, s-a dovedit a fi 46; pentru compusul cu patru amoniac, 42; observații. Sarea de nichel reprezintă exact același raport. Deci, de exemplu, zikkel vitriol sub formă de cristale are un moment de 139,2; în stare anhidră, aceeași sare - 128,7, iar conform unei alte observații - 133. Combinația aceleiași {sare} cu amoniac 136,6 și combinația de sare de azot-nichel cu amoniac 130,7. În stare solubilă, magnetismul atomic mediu al sărurilor de oxid de nichel s-a dovedit a fi 142. Clorura de nichel, formând o sare dublă cu clorura de bariu, reprezintă magnetismul atomic 156. Astfel, introducerea amoniacului aici nu afectează proprietățile magnetice ale sarurile, la fel ca combinarea lor cu apa de cristalizare si chiar de dizolvare, precum si pere^.

Iod pentru a dubla sărurile. Diferențele observate pot aparține parțial erorilor de observație și parțial, poate, stării în care se află sarea. Sărurile de oxid de cobalt prezintă un magnetism atomic de aproximativ 380, adică chiar mai mare decât pentru sărurile de nichel, deși mai puțin decât pentru sărurile de oxid de fier și oxid de mangan; Dar cele două săruri de cobalție studiate de Wiedemann, și anume sarea luteo $Go_2Cl_612NH_3$ și sarea violet $Co_2Cl_610NH_3$, s-au dovedit a fi diamagnetice și anume: magnetismul lor atomic, referitor la un atom de cobalt, pentru prima sare = -2,1, iar pentru secunda - 1,4 . Din aceasta, Wiedemann trage următoarea concluzie incorectă: „. . . din egalitatea magnetismului atomic al compușilor amoniacali ai cuprului și nichelului, trebuie concluzionat că atomii de metal joacă în ei același rol ca și {în} sărurile simple. Astfel, atomul metalic, aparent, nu a urcat în cea mai strânsă relație cu restul „părților de amoniac, ci mai degrabă acesta din urmă se alătură apei de cristalizare fără a modifica proprietățile magnetice ale compusului”. h<. . „în compușii cobaltici, atomul de metal și-a pierdut complet magnetismul, precum și caracterul său chimic, care în acești compuși este complet diferit de caracterul sărurilor cobalțiace obișnuite”. Deși Wiedemann nu o exprimă în mod direct, reiese totuși destul de clar din aceasta între rânduri că la cobaltiac oh sugerează că este posibil să se admită o schimbare de caracter dintr-o interacțiune mai strânsă a atomului de metal cu elementele de amoniac, la fel ca și pe pe baza aceleiași presupuneri el explică diferența pe care a observat-o în magnetismul atomic al compușilor de azot și oxizi de fier și al compușilor fero-cianogen. În acesta din urmă, el recunoaște un radical complex, așa cum l-au recunoscut destul de mulți, din care s-ar putea crede că dacă s-ar fi exprimat mai hotărât despre cobaltiaci, ar fi admis în ei și radicali complecși speciali, pe care îi nu recunoaște în compușii de cupru și nichel. Dar diferența făcută de Wiedemann se bazează pe simplul fapt că compușii de cupru și nichel pe care i-a studiat au fost egalați de el în aceleași stări de oxidare; sărurile de oxid de cupru au fost studiate în stare anhidră, în combinație cu apă și în combinație

ion cu amoniac, în timp ce pentru cobalt compară sarea oxidului de cobalt, examinată în soluție și în stare uscată, cu compusul amoniacal al oxidului de cobalt. Pentru ca comparația să fie corectă, a fost necesar să se compare magnetismele atomice ale sărurilor de oxid de cobalt cu magnetismele atomice ale acelor compuși de cobalt amoniacali care corespund oxidului și se numesc Fremy de amoniu. cobaltic (Sels ammoniacobaltiques à base de protoxyde), de exemplu Co (NO3) 2 și compuși ai acestei săruri cu amoniac sau CoCB și compuși ai acestei sări cu amoniac; atunci s-ar putea fi destul de sigur că magnetismul atomic al acestor săruri va fi același cu cel al sărurilor obișnuite de oxid de cobalt. De asemenea, s-ar putea compara oxidul de cobalt cu acele săruri luteo- și rosocobaltiace care au fost investigate de Wiedemann. Se poate fi din nou sigur că sărurile de oxid de cobalt se vor dovedi a fi diamagnetice, la fel ca sărurile de cobaltiu studiate. Se poate vedea chiar și cercetările lui Wiedemann confirmând acest lucru, deoarece sărurile luteo- și purpurice pe care le-a studiat, în ciuda conținutului diferit de amoniac, s-au dovedit a fi la fel de diamagnetice; și că sărurile de protoxid de azot și oxid au proprietăți magnetice diferite, vedem în mod repetat confirmarea acestui lucru în studiile remarcabile ale lui Wiedemann. Astfel, magnetismul atomic al sărurilor de oxid de cupru este aproape de + 50º, în timp ce cuprul metalic în sine este diamagnetic. Sărurile compusului de oxid de cupru s-au dovedit, de asemenea, a fi slab diamagnetice. În mod similar, pentru sărurile de oxid de fier, magnetismul atomic este egal. . ., iar pentru sărurile de oxid = 466, adică pentru diferite grade de oxidare, pentru diferite stări ale metalului, această proprietate este variabilă, deși Wiedemann se referă la aceeași cantitate de greutate a elementului. Prin urmare, singura dovadă cunoscută de mine despre diferența adesea aparentă dintre compușii amopici de cobalt și platină din același

* Este foarte posibil ca micul magnetism atomic observat de Wiedemann pentru bromura de cupru să nu depindă de compresie, după cum crede Wiedemann, ci de faptul că în această sare, în timpul uscării ei, s-a format o anumită cantitate de sare de oxid de cupru, care a redus magnetismul atomic al dibromurului de cupru neschimbat.

Fotocopie 20. Note despre „combinații cu apa de cristalizare” (1871)

c30) ry.^^r.fi a.l*& Λ"^.

J¿¡fo *M* vy- ^^

Fotocopie 21. Comparație între „compuși cu apă de cristalizare” și compuși complecși (1871)

compuși ai altor metale nu rezistă criticilor și nu arată deloc această diferență, dimpotrivă, cred că, printr-un studiu mai corect al acestui subiect, poate duce la un răspuns direct în concordanță cu poziția pe care am încercat să apere în rândurile anterioare și care constă în faptul că compușii de amoniu cunoscuți până acum ai diferitelor metale nu diferă în proprietățile fundamentale unul de celălalt, iar dacă unul dintre ei este considerat ca fiind atomic, atunci ceilalți ar trebui luați în considerare la fel. cale. M-am oprit la cercetările lui Wiedemann pentru că, printre altele, pentru a atrage atenția chimiștilor asupra noii metode de cercetare care a fost introdusă de acest om de știință pentru a rezolva multe probleme chimice ale chimiei minerale, cărora le lipsea o astfel de metodă fizică de a judeca structura substanțelor. ca în chimia organică este, de exemplu, densitatea, vaporii. Deci, din aceste observații preliminare, ar trebui să se tragă deja concluzia că nu avem dreptul de a clasifica compușii de amoniac ca fiind moleculari. În cele ce urmează, voi încerca să arăt că compușii de amoniac sunt similari cu compușii cu apa de cristalizare și apoi voi da câteva fapte care să arate că compușii din urmă tip, chiar și în stadiul actual al cunoștințelor noastre pe acest subiect, pot fi rezumate fără nicio exagerare chiar și sub ideile acum răspândite despre compoziția compușilor nemoleculari. Cu această prezentare, încerc să demonstrez, folosind un exemplu special, insuficiența și nocivitatea ideii actuale a unei clase speciale de compuși moleculari.

Principalul punct al acestui articol este că amoniacul este adăugat la săruri exact în același mod cantitativ și calitativ ca apa de cristalizare.% Există o mulțime de asemănări în natura generală a compușilor de amoniac și apă: ambele formează o serie de compuși stabili, care pentru apă se numesc hidrați, iar pentru amoniac se numesc săruri de amoniu și o serie de compuși foarte slab puternici care se descompun ușor odată cu eliberarea de apă și amoniac, care sunt compușii menționați mai sus cu o cristalizare.

apă și cristalizare (ca să spunem așa) amoniac. Pentru a confirma acest lucru, este necesar în primul rând să amintim câteva fapte binecunoscute. Anhidridele acizilor dibazici se combină direct cu apa, particulă cu particule; se combină cu amoniacul. Amidele rezultate sunt, de asemenea, capabile să elibereze apă în loc de amoniacul atașat, ceea ce înseamnă că elementele de amoniac înlocuiesc elementele de apă. Multe săruri anhidre sunt capabile să absoarbă apa, dar unele o excretă ușor, altele cu mare dificultate; în plus, din multele particule de apă adăugate, unele particule se separă mai ușor, altele mai dificil. Exact același lucru se observă pentru compușii cu amoniac. Unele săruri anhidre absorb cu lăcomie amoniacul, așa cum a arătat Rose în studiile sale remarcabile din anii 1930, altele cu dificultate. Acest amoniac absorbit poate fi eliberat atunci când este încălzit, cum ar fi apa, și sunt reținute diferite părți de amoniac, ca și diferite

părți de apă, cu o rezistență inegală. Apa, alăturând o sare anhidră, își schimbă solubilitatea*, la fel cum solubilitatea sării se modifică după combinarea cu amoniacul, cu excepția cazului în care sarea este complet distrusă sau schimbată sub influența amoniacului dizolvat în apă. Sarea anhidră, atunci când este combinată cu apă sau amoniac, își schimbă adesea culoarea și, în plus, într-un mod similar atunci când este combinată cu amoniac și apă. Dar aceste fapte, a căror confirmare va fi găsită într-o comunicare ulterioară, arată doar asemănarea calitativă a ambelor tipuri de adăugare și, deși asemănarea calitativă este, fără îndoială, mai semnificativă decât cea cantitativă, dar în perioada modernă a chimiei, când relațiile cantitative joacă încă un rol primordial, φ în analogia dintre compușii amoniac și apă nu poate fi convins decât de date cantitative și, prin urmare, dau dovadă pentru două feluri de săruri, asupra cărora eu însumi am reușit să fac câteva cercetări.

În multe cazuri bine studiate, cantitatea de amoniac care se atașează de sare este egală cu cantitatea de apă de cristalizare care se poate combina cu aceasta, adică suma numărului de particule de apă și amoniac.

* Desigur, aici {vorbind} despre solubilitatea în alte lichide decât apă.

aka alăturarea sării este la fel. Primul exemplu, prin care doresc să confirm acest lucru, aleg din cea mai remarcabilă serie de compuși de amoniu și anume cobaltia. Între ei, Frémy, și după el toți ceilalți, au distins clar compuși de săruri de protoxid de azot CoO, oxid de Co2O3 și peroxid de CoO2. Dar numai pentru oxid numărul de compuși investigați este mare și numai acești compuși au fost de fapt bine studiati. Printre cobaltiacii corespunzători oxidului, există cei care corespund sărurilor de bază ale oxidului (adică prin cuvântul sare de bază ideea despre acest subiect, care este de obicei înțeleasă pe baza puțului). -cunoscuta lege a lui Berzelius) si cele de mijloc, care sunt putin studiate si slab cristalizate; acestea din urmă, dimpotrivă, cristalizează bine și sunt cele mai studiate. Despre ei voi începe să vorbesc aici, denumind o grupă halogen monoatomic {sau, în general, acid} prin X, de exemplu, CI, NO3, %SO4, U2CO3 și așa mai departe. Sărurile medii ale oxidului de cobalt au compoziția Co2X6*. Din păcate, sărurile de oxid de cobalt nu au fost încă studiate separat și nu se știe cu ce cantitate de apă de cristalizare se combină; dar se cunosc diferite grade de legătură a acestor săruri cu amoniacul. Între aceste săruri au fost cele mai studiate 2 clase: sărurile luteocobaltiace și rosocobaltiace; primul conține 12, iar al doilea - 10 părți de amoniac; apoi acestea din urmă, în plus, conțin astfel de 2 unități de apă, care nu sunt conținute în luteosăruri. Într-adevăr, compușii luteocobaltiaci sunt: Go2(NO3)612NH3 și Co2Cl612NH3, iar sărurile rosocobaltiace corespunzătoare sunt: Co2(NO3)610NH32H2O și Co2Gl610NH32H2O, adică amoniacul găsit în săruri luteosaltice este înlocuit de bucăți de apă. Acest lucru este confirmat

* S-ar putea imagina săruri ale oxidului de cobalt CoX_3, dar pe baza formulelor parțiale cunoscute pentru oxidul de fier și aluminiu analog, ar trebui permisă compoziția Co_2X_6, deoarece atunci va fi vizibilă doar analogia acestor compuși cu Fe_2Cl_6 și Al2C16. Mai mult, chiar și prin compoziția exemplelor date de roso-săruri, se poate observa că formula pe care am folosit-o este corectă, deoarece ultima dintre ros-sărurile date reprezintă o compoziție care nu este divizibilă cu 2.

este chiar așteptat de reacții, deoarece rososărurile sub influența amoniacului trec în luteosăruri. Fremy a explorat multe dintre sărurile trandafirii-baltice, pe care le-a numit săruri medii și acide ale acidului sulfuric. Iată compoziția lor:

Sare mediu: Co2(SO4)310NH35H2O. Sare acidă: Co2(SO4)310NH3H2SO44H2O. Sare diacid: Co2(SO4)310NH32H2SO43H2O.

Aceste săruri au fost obținute și de Gibbs și Ghent. Compoziția lor arată clar că sarea medie a oxidului de cobalt reprezintă 15 particule de apă, amoniac și acid sulfuric. Dar un compus cu 15 părți de amoniac nu a fost încă obținut pentru sarea acidului sulfuric; in seria sarurilor luteocobaltiace se cunoaste o singura sare care, dupa Fremy, contine Co2(SO4)312NH34H2O; după Gibs și Gent - 5 unități de apă. Dar compoziția sa se apropie și mai mult de formula corespunzătoare conținutului de 3 unități de apă. În acest caz, și în această sare este medie sarea sulfat de oxid de cobalt 15 particule de apă sau amoniac. Mai remarcăm că Schiff a primit o sare bine cristalizată, pe care o clasifică drept săruri violet-cobaltiac, dar care se dovedește a fi o sare bazică având compoziția Co2O(SO4)210NH35H2O, astfel încât această sare bazică corespunde și ea în același mod. la tipul general Co2(X2SO4)315 (NH3H2O, H2SO4). În același timp, reamintim că sărurile medii ale oxidului de cobalt corespund și sărurilor violete, descoperite de Gibbs și Gent și care se deosebesc de sărurile de trandafiri prin absența apei de cristalizare. Dacă ar fi cunoscute doar aceste din urmă săruri, atunci ar fi imposibil să vedem analogia notă mai sus în compoziția sărurilor care conțin diferite cantități de amoniac, la fel cum, cunoscând doar vitriol de nichel care conține 6 unități de apă, nu am putea judeca despre analogie. din această sare cu sare de sulfat de magneziu care conține 7 părți de apă *.

* Faptele referitoare la acest tip de compuși sunt date în lucrarea mea „Fundamentals of Chemistry”, partea 2.

Și mai izbitor este exemplul compușilor de cupru-amoniu, în special sulfatul de cupru. Această sare, după cum se știe, se remarcă întotdeauna cu un conținut de 5 părți de apă de cristalizare și, într-un interval de temperatură foarte larg, cristalizează cu acest conținut de apă particular, și nu cu altul, și reține această apă foarte ferm și nu se pierde la temperatura obișnuită; din 5 cote, 4 ies mai usor in evidenta decat ultima cota, pe care sarea o pierde doar la temperaturi peste 200°, ca m-am convins din nou uscarea vitriolului albastru la aceasta temperatura, chiar si intr-un spatiu care este semnificativ rarefiat si comunicat cu un vas care conține acid sulfuric, acid și, prin urmare, absolut uscat. În același timp, remarc următorul fapt, pe care l-am observat de mult timp, pe care nu l-am găsit în studiile altor observatori: se știe că mulți vitrioli sunt izolați printr-un exces de alcool din soluția lor cu o cantitate mai mică. cantitate de apă decât la aceeași temperatură în prezența apei. Adăugând alcool la sulfatul de cupru în cantități diferite, m-am gândit să obțin același lucru pentru sulfatul de cupru. Într-adevăr, atunci când alcoolul este amestecat cu vitriol albastru, se formează cristale mici de o frumoasă culoare albastră, și nu albastru, care, judecând după culoarea lor specială, m-am gândit, conțineau o cantitate diferită de apă. Dar analiza a arătat că atât sarea care se eliberează atunci când o soluție de sulfat de cupru este adăugată la alcool tare, cât și sarea care precipită încet când alcoolul este amestecat lent cu o soluție de sulfat de cupru, conțin întotdeauna, ca sulfatul de cupru obișnuit, 5 cote de apă. Diferența de aspect al sării depuse în acest fel apare, poate, din finețea cristalelor, și poate dintr-o formă cristalină diferită (fulgi strălucitori). Astfel, sarea de sulfură de cupru este puternic caracterizată prin capacitatea de a se combina la temperatura obișnuită cu 5 părți de apă, pe care nu le pierde la temperatura obișnuită și chiar cu o încălzire ușoară. Trandafirul în 1830 a obținut, prin trecerea amoniacului uscat printr-un vas cu sulfat de cupru uscat, compusul $CuSO_45NH_3$, corespunzând astfel doar sulfatului de cupru. A trebuit să iau această sare de 8 ori și fiecare

odată ce relația care a fost observată de Rosé este verificată până la punctul de exactitate; iar sinteza și analiza mi-au confirmat acest lucru de mai multe ori. Fenomenul care apare atunci când amoniacul este trecut prin sulfat de cupru anhidru este foarte instructiv. Primele urme de amoniac fac ca sarea să devină albastră și aici este foarte semnificativ faptul că se cunoaște un compus verde de vitriol anhidru cu 2 părți de apă, dar nu se formează în prealabil, iar sarea dă direct un compus albastru care conține 4 sau 5 părți de amoniac. Absorbând amoniacul, sulfatul de cupru anhidru este încălzit foarte semnificativ, ceea ce este foarte ușor de explicat prin tranziția rapidă a amoniacului gazos într-un compus solid care există aici. Absorbția, de altfel, este într-adevăr extrem de rapidă, iar dacă încetinește, se datorează doar unei încălziri semnificative, care în același timp există. Pe măsură ce amoniacul este absorbit, sarea se umflă, se sfărâmă în cea mai mică pulbere și formează o substanță care se dovedește a fi transparentă la microscop, iar volumul ocupat de această

sare este de 33 de ori mai mare în stare uscată decât volumul ocupat de anhidru. sare din care s-a obţinut, de 2 ori mai mult decât sulfatul de cupru, luată într-o cantitate echivalentă. Conexiunea se termină imediat ce încălzirea se oprește. Iată câteva definiții ale compoziției acestui compus.

Trehm, Berzelius și domnul Fritsche au arătat că o soluție de sulfat de cupru amestecată cu un exces de amoniac eliberează, la adăugarea de alcool, o sare prismatică de culoare albastru închis, care cristalizează bine și are compoziția $CuSO_4 4NH_3 H_2O$. Acesta este vitriol albastru în care 4 unități de apă sunt înlocuite cu 4 unități de amoniac, sau este compusul Rosé în care 1 unitate de amoniac este înlocuită cu 1 unitate de apă. Că ultima idee este într-adevăr corectă, m-a convins următoarea experiență: compusul cu $5NH_3$ a fost pus sub un clopot peste apă la temperatură obișnuită în timpul zilei; masa a crescut în greutate, dar nu a reprezentat omogenitate, după cum arată determinarea amoniacului în diferite porțiuni de sare prelevată. O astfel de sare mirosea a amoniac, ceea ce înseamnă că o parte din amoniac a fost deja eliberată.

Când o astfel de sare, doar parțial alterată de apă, a fost apoi pusă sub clopot peste acid sulfuric și lăsată până la schimbarea greutății sale, aceasta a reprezentat compoziția $GuSO_4 4NH_3 H_2O$; analiza acestuia este prezentată mai jos. Precipitând cu alcool o soluție de sulfat de cupru obișnuit* în exces de amoniac, am obținut restul de 2 probe, care sunt analizate mai jos și a căror compoziție confirmă acuratețea observațiilor lui Berzelius.

(Manuscris)

31

EXTRAS DIN CARTEA „DEPENDENȚA GREUTĂȚII SPECIFICE A SOLUȚIILOR DE COMPOZIȚIE ȘI TEMPERATURĂ”

1884

Din capitolul I

Conceptele care stau la baza studiului

[4] Pătrunderea unor particule în mediul altora, care are loc în timpul dizolvării, este astfel determinată în lichide numai de diferența de forțe care acționează între particulele eterogene și omogene și nu poate avea loc decât atunci când există o forță specială de substanță chimică. natura, care conduce eterogenul la formarea unui omogen . Întreaga diferență dintre soluțiile tipice adevărate și compuși definiți tipici adevărate constă, după cum s-ar putea crede, numai în faptul că primii provin din mișcarea inerentă particulelor, care formează masa corpurilor, sau din faptul că forțele acționează în

primele, care sunt inerente particulelor întregi, - apa, de exemplu, și sare, iar în al doilea rând, interacțiunea particulelor este determinată de forțele inerente atomilor care formează particulele, de exemplu, hidrogenul și oxigenul apei, asupra de o parte, iar pe de altă parte, metalul și halogenul sării. Cu alte cuvinte, acestea din urmă sunt efectuate în detrimentul mișcării inerente atomilor din interiorul particulelor.

Dar, în primul rând, forțele atomice le determină pe cele parțiale, în al doilea rând, interacțiunea atomilor nu poate avea loc fără apropierea particulelor, în al treilea rând, gradul de convergență și mișcarea consonantă a particulelor și atomilor care se apropie, sau tensiunea forței, convergența. generatoare, poate fi de o măsură foarte diferită și, prin urmare, între compuși tipici reali, de exemplu, peroxid de hidrogen care conține oxigen și apă, și soluții tipice reale, de exemplu, o soluție de oxigen în apă, nu se poate marca în general o limită ascuțită. , deși în exemplele tipice diferența este evidentă. Compușii cu apă de cristalizare, cum ar fi $Na_2SO_4 \cdot YuH_2O$, constituie tranziții reale. . .

[13] Apoi Kremer (Pog. Ann., vol. 96-39, vol. 98-58, vol. 99-25, vol. 100-394, vol. 105-360, vol. 103-57, vol. 104 -133, vol. 108-115 și vol. 111-60) studiază soluții de metale de clorură, brom și iod la diferite temperaturi în funcție de triade și anume trei: a) Li, Na, K, b) Mg, Zn, Cd și c) Ca, Sr, Ba, reduce totul la echivalenți și arată cum curbele de volume și schimbările de temperatură ale soluțiilor depind de compoziția și greutatea echivalentă a sărurilor dizolvate, adică de chimia soluțiilor. Studiind greutăți specifice, trece constant de la ele la volume. .

[52] Dacă soluțiile de amoniac se descompun întotdeauna prin încălzire și distilare, asta nu înseamnă deloc că procesul chimic de combinare a apei cu amoniacul nu are loc deloc în ele. Faptul că, conform semnificației întregii doctrine a sărurilor de amoniu ca săruri metalice de amoniu, ar trebui să aștepte compusul $(NH_4)OH$, analog cu KOH, spune clar contrariul. Convingerea că soluțiile de amoniac au un compus chimic real $NH_3H_2O = NH_4OH$ se bazează pe faptul că am subliniat cu mult timp în urmă (Fundamentals of Chemistry, prima ediție) că la temperaturi scăzute amoniacul dizolvă într-o proporție formula necesară, adică pentru aproximativ 18 ore de apă 17 amoniac. Acest compus este mult mai puțin stabil decât NH_4Cl sau H_2SO_4, dar natura chimică a compusului este aceeași în aceste cazuri. Acum câțiva ani, cercetările lui Wroblewski au arătat clar acest lucru pe un exemplu de soluție de dioxid de carbon.

Este un gaz în apă care pentru a obține un compus în formă separată în astfel de cazuri este nevoie tocmai de o temperatură scăzută, iar ajungând la aceasta se poate obține un anumit hidrat cristalin de dioxid de carbon CO28H2O, deși CO2 lichid. nici măcar nu dizolvă apa.

Toate acestea le pot aminti aici doar în treacăt, dar consider că este necesar să o fac pentru a convinge legalitatea aplicării formulelor chimice la luarea în considerare a soluțiilor. Cel mai apropiat dintre toate, relația lor strânsă cu anumiți compuși chimici, de exemplu, cu compușii sărurilor cu apa de cristalizare - și ei trebuie exprimați prin formule chimice - este evidentă din faptul că astfel de compuși chimici specifici cu apă sunt cunoscuți în general în solid. formă, iar dacă ne imaginăm în stare lichidă - acestea vor fi soluții. Când se spune că alaunul, când este încălzit, se topește în apa sa de cristalizare, dă o soluție. Când sarea lui Glauber Na2SO410H2O sau soda cristalizată Na2CO310H2O sunt topite la o temperatură de aproximativ 35 °, se obține o soluție care, totuși, se descompune imediat, formând o soluție (suprasaturată) și o sare solidă, dar există multe alte obișnuite, fără îndoială chimice. compuși, care la acele sau la alte temperaturi se descompun într-un fel sau altul. Când o soluție puternică de sare de masă este răcită la -23°, ea se solidifică complet, formând, așa cum arată cercetările mele din 1868 (Journal of Russian. Chemical. General for 1868), confirmată de Guthrie (1874), o substanță a compoziție NaC110H2O capabilă să apară atât sub formă solidă cât și lichidă. Este cu adevărat posibil să cauți o formulă și o compoziție chimică definită pentru starea sa solidă, dar nu pentru una lichidă? Și în formă lichidă, nu este altceva decât o soluție de sare în apă. Nu vreau să spun prin aceasta că la temperatură obișnuită și într-o formă diluată această soluție conține și NaC110H2O, ci doar să expun faptele care leagă strâns soluțiile reale cu compuși chimici definiți reali. Suma acestor fapte este de așa natură încât se poate vedea clar această legătură și în formulele aplicate soluțiilor, o expune clar. În același timp însă. Ήβ trebuie să uite că soluțiile sunt chimice nedefinite

compuși și, prin urmare, legea multiplicității nu este aplicabilă aici și, prin urmare, cantitățile parțiale de substanțe vor intra aici nu numai ca numere întregi, ci și ca valori fracționale.

(„Dependența greutății specifice a soluțiilor de compoziție și temperatură”, publicată de revista „Vestnik promyshlennost”, Sankt Petersburg, 1884, pp. 4-5, 13, 52-53)

41

EXTRAS DIN CARTEA „CERCETAREA SOLUȚIILOR APOSE PRIN GRAVITATE SPECIFĂ”

1881

Din prefață

[IX] Soluțiile constituie o problemă importantă a științei naturii încă nerezolvată, deoarece, fiind compuși chimici, nu respectă legile atomismului sau raporturilor multiple și nu prezintă astfel de salturi și rupturi, întrucât anumiți compuși chimici se disting în mod deosebit. De aceea, la aplicarea și dezvoltarea teoriei atomice, în chimie fie trec soluții în tăcere, fie vorbesc despre ele ca pe un amestec mecanic de particule eterogene, similar acumulării de particule omogene în corpuri omogene. În ambele cazuri nu se prevede nimic în soluții, sunt studiate, dar nu sunt posedate, deși sunt folosite la fiecare pas.

De mai bine de douăzeci de ani, acest subiect m-a ocupat profund, iar în mine crește convingerea că pentru a înțelege soluțiile ar trebui să studiem predominant și cu acuratețe greutatea lor specifică ca proprietate mecanică cel mai ușor de măsurat, de altfel, tocmai din diferențială. lateral, adică ar trebui să studiem modificarea greutății specifice cu un conținut de modificare. Observând acum, cu această metodă de investigare a soluțiilor, „puncte singulare”, discontinuități și influența produsului de masă caracteristic anumitor compuși atomici, mi-am întărit înțelegerea naturii soluțiilor, reducând legea periodică.

care le raportează la cazurile obișnuite de interacțiune chimică și la anumiți compuși atomici, asemănători — poate identici — cu compuși care conțin apă de cristalizare și în aceasta văd concluzia principală a cercetării mele. . . ®

[X] Interacțiunea substanțelor este determinată de forțele inerente părților lor cele mai mici, adică de acele mișcări în care se află atomii elementelor - în interiorul particulelor și particulele în sine, care formează substanța. Pare imobil de moarte doar pentru că legile care guvernează mișcarea particulelor și atomilor limitează aria posibilelor mișcări, la fel cum legile mișcării corpurilor cerești le restrâng sistemele. Astfel, planetele cu sateliții lor și soarele formează invariabil un întreg, în cadrul căruia au loc însă mișcările cele mai diverse. Totalitatea lumilor sau Calea Lactee, ca o colecție de particule, pare doar a fi complet nemișcată. Mișcarea regulată a părților în ansamblu, aparent nemișcate și moarte, este un caz special de echilibru mobil. Întreaga lume se află în această stare de echilibru fluid. θ

Din capitolul I

Conceptele care stau la baza studiului

[3] Numai din totalitatea informațiilor referitoare la dinamica și statica soluțiilor putem spera să extragem un concept adevărat al naturii tipului de compuși chimici care apar aici, care încă nu a cedat curiozității chimiștilor, mai ales că este probabil ca soluțiile să fi

fost mult timp considerate ca agregate sau mecanice o comparație (juxtapunere) a acelor compuși chimici specifici care au atras o atenție deosebită datorită înțelegerii lor simple — în sensul doctrinei atomice. La început, ea și consecințele sale nu au putut fi deloc aplicate soluțiilor, motiv pentru care au fost evidențiate nu numai din numărul de compuși atomici, ci chiar și din cercul acestor compuși moleculari, care au fost recunoscuți de dragul. a conceptelor care existau într-o anumită epocă despre echilibrul imobil al atomilor dintr-o particulă. Compușii chimici au fost recunoscuți, iar alții și

acum sunt recunoscute doar astfel de corpuri care sunt direct supuse compoziției atomice exprimate prin formula. Acum, când conceptele de disociere și echilibru chimic mobil r au devenit cunoscute din [4], nu poate exista nicio îndoială că două corpuri A și B pot sau da un corp neschimbător AB dacă acesta este răcit la o temperatură ^ mai mică decât cea inițială. temperatura de disociere și mai mică decât cea la care A este combinat cu B, sau dacă temperatura corpurilor A și B sau a corpului AB este mai mare decât cea indicată, o parte din corpurile A și B nu se vor conecta, iar cealaltă va da AB și se va obține un sistem de echilibru, în care proporția AB care apare față de A și B liber va varia, în funcție de raportul maselor corpurilor luate, astfel încât pentru orice proporție de A la B va exista o o anumită cantitate din ele în compusul AB. . .

[15] Convenționalitatea și abstractitatea aproape vagă a metodelor de exprimare, dificultatea prezentării și confuzia concluziilor au făcut ca masa lucrărilor lui Krömers să dispară aproape fără urmă până acum „pentru știință, iar între timp lucrările acestui om de știință. mai clar decât oricare alții, a arătat dependența volumelor și, prin urmare, și a densităților soluțiilor, de compoziția chimică. Mai mult decât atât, doar două dintre cele trei triade Kremers sunt complet naturale: Ga, Sr, Ba și Mg, Zn, Gd, în timp ce a treia Li, Na, K este condiționată, deoarece în sistemul periodic de elemente, care exprimă clar analogii lor, Li aparține seriei tipice, Na la impar* și K la serie pare și, prin urmare, trebuie să ne așteptăm în două triade naturale la o asemenea modificare a proprietăților cu o creștere a greutății atomice* care nu va fi în triada Li, Na, K. Tabelul pentru 27 de săruri este rezultatul lucrării lui Kremers și conține valoarea volumelor în sensul explicat mai sus, când conține n' echivalenți. săruri în soluție, în timp ce valorile echivalenților rezultă din formula fiecărei săruri *. Acest tabel este preluat din Analele Poggendorf 1858, Vol. 104, p. 136.

Numerele din acest tabel (pagina 16) arată clar chimia soluțiilor. Deci, în triadele naturale cu greutate atomică în creștere,

♦ Kremere a luat H=1; C1=35,5; Br=80, J=127,1; Li=6,5; Na=23; K = 39,2; Ca=20; Sr=43,8; Ba=68,5.

cu acelaşi număr de echivalenţi creşte şi volumul. Acest lucru poate fi văzut comparând compuşii respectivi de clor, brom şi iod, Mg, Zn şi Cd sau Ca, Sr şi Ba. Dacă aceasta nu se află în triada Li, Na şi K (de exemplu, la n'=50, volumul NaBr este mai mic decât LiBr şi KBr, deşi ponderea Na este mai mare decât Li, dar mai mică decât K), atunci acest motiv trebuie căutat, după cum s-a indicat mai sus, doar că această triadă este artificială şi nu este justificată de sistemul periodic. . .θ

]16] VOLUMUL SOLUŢIILOR CARE CONŢIN LA 10.000 g APĂ n' GRAM ECHIVALENŢI DE SARE, LA 19 5 °, DACĂ VOLUMUL APEI

LA 19,5° = 10 000. DERIVAREA LUI KREMERS DIN DEFINIŢIILE SA

l'	LiClNaClKClLiBrNaBrKBrLiJNaJKJ
10	101801018010290102761025010364103641036610464
20	103761038010596105581052210750107241073610944
30	105801059010910108421080011142110861111011426
40	107861080811234111281108611540114481149011916
50	109941103611568114161137811942118121188012416
60	1120411270 1170411674 121761227212918
70	1141611510 1199211974 125401266413420
80	11628 1228012280 129001305813924
90	11840 12570 1326013452
100	12052 12860 1362013848
	MgClZnClCdClMgBrZnBrCdBrMgJZnJCdJ
10	100881009610146101721014010222102581026810334
20	101961022810316103621032810474105321057010680
30	103161039210492105581055210730108921088611028
40	104421058010678107641080410992111021124211382
50	105721077610870109801106411256113961160611740
60	107101097411064111981132611522116941197812102
70	1085611174112621142011590117901199612356
80	1100811376114661164611856 1231012736
90	1116211580 1187612126 13116
100	1131811788 12398 13496

	CaCISrClBaClCaBrSrBrBaBrCaJSriBai
10	101081011410142101801019410246102861029210320
20	102381024810304103781040010510105881060410658
30	103801039810478105841061810780108941092211000
40	105281055410658107961084811062112041124811346
50	1068410722 110181108211352115261158211696

60	1084610892	112441132011646118541192012054		
70	1101411064	114741156211944121841226012420		
80	11186	11710	1252012606	
90	11364	11952		12958
100	11548	12200		

Din capitolul III

Soluții de acid sulfuric

{229} . . . Dacă nu toate, atunci marea majoritate a proprietăților măsurabile fizico-mecanice se schimbă în mod constant și treptat odată cu schimbarea condițiilor și circumstanțelor, de exemplu, temperatură, presiune, masă, distanțe etc. Un caracter diferit este observat în fenomenele chimice. Aici cele mai caracteristice sunt săriturile, rupturile și limitele, care în aproape toate relațiile chimice ies în prim-plan, ceea ce a devenit clar încă de pe vremea lui Dalton, sau cunoașterea legii rapoartelor multiple. Soluțiile cu proprietățile lor, care se modifică treptat odată cu modificarea succesivă a compoziției, reprezintă o piatră de poticnire chimică tocmai pentru că încă nu recunosc sau nu pot vedea aceste fracturi și salturi care caracterizează chimia, iar dacă limita este vizibilă în saturație, atunci absența ei în în raport cu astfel de corpuri precum acidul sulfuric și apa, solubile în toate proporțiile, elimină la prima vedere ultimul semn chimic al fenomenelor de dizolvare. Se admite în tăcere că în soluții toate proprietățile se schimbă treptat. Din acest motiv, consider că este deosebit de important să enumeram

iar aici sunt cazuri de rupturi și sărituri, indicate în soluții de acid sulfuric, deoarece în acest fel, mi se pare, este cel mai bine stabilit conceptul de chimie a soluțiilor. . . θ

[232] În ceea ce privește [233] explicarea imediată a cauzei ruperii în sens chimic, consider în primul rând necesar să precizez că, dacă nu ar fi acum posibilă înțelegerea cauzei ruperii în continuitate, trebuie să fie încă recunoscută ca un semn clar de chimie și, prin urmare, dacă explicația noastră ipotetică ulterioară se va dovedi a fi în contradicție cu adevărata natură a problemei, aceasta nu ar trebui să zdruncine esența a ceea ce se afirmă, ci doar ar trebui să ne obligă să cauta o alta explicatie, mai buna in locul nostru, care va fi iarasi la inceput o ipoteza care se poate transforma in adevar numai dupa verificarea aplicabilitatii ei la realitate si mai ales cand ipoteza care explica discontinuitatea va da consecinte neasteptate si noi, justificate de experienta. sau observatie. Este necesar să distingem clar adevărul realității de adevărul inferenței. Discontinuitatea derivatei ds/dp este adevărată, ceea ce poate fi ușor verificat prin experiență, în timp ce explicația cauzei sale este o ipoteză care poate deveni adevărată numai după lungi noi teste. Astfel, de exemplu, gruparea elementelor după perioade în funcție de greutatea atomică este adevărată, iar legea periodică a fost la început o ipoteză, care

încetul cu încetul se transformă într-un adevăr general acceptat doar sub influența justificării celor altfel neașteptate. consecințele pe care această ipoteză le-a provocat (de exemplu, corecții ale mărimii greutăților atomice, o modificare a echivalenței multor elemente, o indicare a proprietăților elementelor care nu au fost încă descoperite etc.), și sub impresia noului punct de vedere că „ipoteza deschide și confirmă realitatea (de exemplu, valabilitatea periodică a proprietăților fizice ale elementelor și compușilor acestora, înțelegerea raporturilor de oxigen și hidrogen compuși ai elementelor etc.). Prin urmare, pentru a înțelege cauza discontinuității, nu se poate da nimic altceva - cu excepția unei încercări de explicație sau a unei ipoteze. Q

Din capitolul V

Soluții alcaline

[333] Volumele specifice depind de greutatea parțială și de bătăi. greutate și nu există nicio îndoială că greutatea specifică a soluțiilor depinde atât de densitatea substanțelor dizolvate, cât și de greutatea parțială a acestora. De aici își are originea dependența îndepărtată care există între volumele specifice de soluții și compoziția lor. Dar problema devine, mi se pare, mai capabilă de dezvoltare atunci când ne întoarcem direct la gravitatea specifică a soluțiilor. În primul rând, este evident că densitatea corpului dizolvat afectează foarte clar valoarea greutății specifice a soluțiilor, deoarece alcoolul și amoniacul dau soluții cu o greutate specifică mai mică (și un volum specific mai mare) decât apa, care este mai usoara decat el. Iar compușii de potasiu, care sunt mai ușori decât compușii de sodiu, dau, în procente egale, soluții de KNO, mai ușoare decât NaHO. Dar compușii de litiu, care sunt mai ușori decât compușii de sodiu, dau soluții alcaline mai grele în procente egale. Aici, evident, și în alte cazuri ascunse, se manifestă influența greutății parțiale, deoarece în compușii cu litiu este mai mică decât în cei cu sodiu. De aceea, rezultă că, cu cantități parțiale egale, densitatea soluțiilor de LiHO este mai mică decât a NaHO, iar soluțiile de KHO și Ba(HO) 2 au o sp și mult mai mare. greutate. Dar acum trebuie să ne limităm la această concluzie, deoarece numai prin înmulțirea numărului de soluții se va putea stabili clar influența greutății parțiale a corpului dizolvat asupra densității soluțiilor.

Din capitolul VI

Soluții de acizi minerali

[351] . . . cei trei acizi halogenati sunt inruditi in solutii, cu multe puncte de asemanare, in unele privinte diferite. Această diferență devine clară când se compară derivatele.

	p = 0102030405060°/o
HC1	ds/dp = 49.4:50.451.550.745.9——
HBg	ds/dp = 04.078.993.8108.7123.6138.5153.4
HJ	ds/dj. >= 69.582.795.9108.1150.9185.4219.9

[352] Pentru HG1, derivatul crește ușor și apoi scade ușor. Pentru HG, crește rapid tot timpul și este mult mai mare decât pentru HG1. Pentru HJ, este la început clar mai mare decât pentru HBr, dar crește mai lent decât pentru HBr și, prin urmare, aproximativ 30% este aproape egal cu derivatul pentru HBr, dar apoi crește atât de rapid și atinge astfel de valori încât le avem încă neîntâlnit.

În orice caz, ds/dp pentru HG este mai aproape de ds/dp pentru W decât de ds/dp pentru HG1. Este necesar să ne limităm la aceste observații, deoarece toate datele pentru soluțiile de acizi hidrohalici nu permit concluzii mai detaliate și mai sigure. Interesul pentru teoria soluțiilor și natura însăși a halogenurilor, precum și utilizarea constantă în laborator și în practica tehnică a soluțiilor acestor acizi, ne fac să dorim o colecție cât mai timpurie posibilă de observații mai precise referitoare atât la cei slabi, cât și în special la eventual soluții concentrate de HCl, HBr și HJ. Nu am informații despre densitățile soluțiilor de acid fluorhidric la îndemână, dar acestea ar trebui să prezinte un interes deosebit, deoarece HF este foarte aproape de Nr. 0 în ceea ce privește greutatea elementelor constitutive, iar afinitatea acestor corpuri este foarte mare. semnificativ. În capitolul următor ne vom întâlni cu o comparație a soluțiilor de cloruri și fluoruri ale metalelor alcaline și din aceasta vom vedea ce se poate aștepta pentru soluțiile de acid fluorhidric. Ne vom întoarce la soluții de acizi oxigenați de clor și iod, familiarizându-ne cu soluțiile de acid azotic. ..

[369] La trecerea de la HC1 la HBr și HJ, derivatul crește și el (A=49,4; 64,0, 69,5), și deoarece la trecerea de la LiHO la KNO sau chiar NaHO cu greutatea atomică în creștere, valoarea derivatului lângă apă, dimpotrivă, mai mult, scade, apoi pentru prima dată se pare că cantitatea A nu are nicio legătură directă cu greutatea parțială © Totuși, în capitolul următor vom vedea mai sus cazuri, mai precis

dezvoltate decât cele pe care le luăm în considerare acum, iar în timp va fi probabil posibil să se formuleze această legătură într-o generalizare mai exactă.

[375] ... în soluțiile apoase există o preponderență constantă a densității acidului metatungstic față de acidul cromic, iar dacă comparăm soluții echivalente, preponderența va fi foarte mare. Deci, ©

pentru WO3 + 201H2O (= 6.03%) $ = 1.099, și am văzut că pentru o soluție echivalentă de CrO3 $ = 1.019, pentru SO3 = l.017, luând în considerare greutățile atomice S = 32, Cr = 52, W =184. Oud. volumele acestor soluții: WO3=3503, CrO3=3632, SO3=3636. Densitatea mare a wolframului însuși și a tuturor compușilor săi a dus la o densitate mare a soluției și la volumul specific mic. Nu se poate crede că starea izomeră în care se află acidul metatungstic, care diferă de starea acizilor cromic și sulfuric, ar afecta semnificativ densitatea soluției, deoarece formele izomerice ale substanțelor au în general densități foarte apropiate, așa cum vom vedea. vezi în substanțele organice.

Din capitolul VII

Soluții de săruri halogenuri

[403] . . . KC1, ca și compușii de potasiu în general, este mai ușor decât NaCl și compușii de sodiu corespunzători. Deci, densitatea NaCl este mai mare de 2, iar KC1 este mai mică, și anume aproximativ 1,9. Dacă înmulțim ds/dp la 0% pentru NaCl cu greutatea parțială, obținem 4164, un număr mai mic decât pentru KC1=4715; aceasta înseamnă că soluțiile slabe echivalente de KC1 sunt mai grele decât aceleași soluții de NaCl. Raportul analogilor ar fi câștigat mult în claritate dacă ar fi cunoscut oud. soluții în greutate de clorură de rubidiu și cesiu. Informații despre unele săruri ale acestor metale vor fi găsite mai târziu, dar studiul soluțiilor (RbCl și CsCl) de cloruri metalice este de dorit, mai ales că pentru mulți greutatea specifică a fost stabilită cu un grad ridicat de rigoare. Raportul dintre analogi poate fi determinat cel mai bine prin compararea soluțiilor de CaCl2, SrCl2 și BaCl2. . /

138

Adăugiri

[408]. Decizând să nu evit indicațiile și aluziile, vreau să spun, în primul rând, să facilitez drumul cercetării viitorilor cercetători și, în al doilea rând, ca să spun așa, să mă justific, deoarece nu se poate stăpâni munca care urmează și tot ce se poate face ar trebui fie pentru a deschide drumul celorlalți, iar diferitele părți, adesea trecute cu vederea, nu trebuie trecute cu vederea dacă este posibil. Când KCl sau NaCl sunt dizolvate în apă, multe aspecte ale materiei rămân aceleași ca atunci când MgCl2 sau CaCl2 sunt dizolvate, dar altele devin diferite. Comparația este posibilă și odată cu ea trebuie să apară generalul, dar particularul, particularitatea, chiar și individualitatea, nu trebuie uitate. Numai de la combinarea unui principiu comun cu particularitățile individualității ne putem aștepta la o înțelegere a așa-numitei naturi moarte, așa cum este de mult timp clar pentru o organizație și așa cum înțelege oricine în legătură cu treburile umane, unde principiile generale ale umanitatea, naționalitatea, statulitatea, familia etc. sunt combinate în toate cu individualități de gen, vârstă, temperament, forță, sănătate, educație și chiar doar o dispoziție de moment. Mortul nu este la fel de mort pe cât îi face oamenii, conform legendei, să admită gândul primar și

mândru clasic. Mișcarea pătrunde peste tot și peste tot, iar odată cu ei atât generalul, cât și individualul. Istoria naturală a curentului! secole, totul este pătruns de acest principiu de bază. Când se examinează particularitatea soluțiilor și individualitatea clorurii de calciu, nu trebuie uitat acest lucru, ci, dimpotrivă, ar trebui să o folosim pentru a, pornind de la individ și de la particular, să pătrundă treptat în domeniul generalului. Este imposibil să-l dezvolti singur. Inutilitatea a fost dovedită de istoria gândirii filozofice. Numai individualitatea înțelegerii și posesiunii nu dă, deși cunoașterea crește. Cunoașterea, chiar și cunoașterea extinsă, nu este principiul de viață al științelor, ci doar materialul lor. Spiritul lor este însuflețit de înțelegerea comunității. Acest gând nu mă părăsește atunci când intru în detalii privind soluțiile de substanțe individuale, dar nu mă flatez cu impulsuri de a ajunge la general, ci încerc doar să nu ascund în detaliu, să nu suprascriu, ci să subliniez, acolo unde este posibil. , la asemănarea generalului, confundat < cu privat. . .

[412]. Comparând între ele soluțiile a trei analogi apropiați precum $CaCl_2$, $SrCl_2$ și $BaCl_2$, observăm că, cu un procent egal, soluțiile acestor săruri sunt cu atât mai grele, cu atât greutatea parțială a sării este mai mare. Pentru a înțelege relațiile care există aici, vom recurge la două metode: în primul rând, comparăm derivatele ds/dp, iar în al doilea rând, comparăm ud. greutatea soluțiilor echivalente.

Pentru $CaCi_2$. . . . ds/dp = 80,24-J-0,952 p

» $SrCl_2$ .... » = 85,57 + 1,466 r

» BaCИ2 ... » =86,56 +1,626 r

Derivatele $CaCi_2$ și $BaCi_2$ sunt echivalate (liniile A + 2Bp se intersectează) la p=-9,38, când ds/dp=72,31. Direcția -ds/dp pentru $SrCl_2$ este foarte apropiată de cea când punctele de intersecție ale tuturor derivatelor coincid. Prin urmare, mi se pare, putem concluziona că în coeficientul B (sau 2B) ar trebui să se caute o dependență care să distingă analogiile. Dacă 2B este împărțit la greutatea parțială a sării dizolvate, atunci obținem: pentru $BaCI_2$ 0,008, pentru $SrCl_2$ 0,009, pentru $CaCi_2$ 0,0086. Prin urmare, trebuie să ne gândim că valoarea coeficientului B în parabole $s = s_0 + Ap + Bp^2$, deși nu este direct proporțională cu greutatea parțială, depinde de acesta în așa fel încât odată cu creșterea greutății parțiale, B crește și el - la cel puțin pentru analogi, ceea ce este indicat și în exemplele anterioare.

Dar comparația analogilor, fără nicio îndoială, va fi cea mai completă dacă luăm soluții echivalente, de exemplu. RCl_2znH_2O. Dacă 772=200, atunci ud. Greutățile soluției (la 15°/4) $CaCl_2$=1,0236, $SrCl_2$=1,0364, $BaCl_2$=1,0489. Greutatea parțială a $SrCl_2$ este puțin mai mică (=158) decât media (111 și 202, medie=159,5) a greutății parțiale a $CaCl_2$ și

$BaCl_2$ și sp. greutatea soluțiilor de $SrCl_2$ este puțin mai mare (1,0364) decât media (1,0362) din b.c. greutățile soluțiilor echivalente de $BaCl_2$ și $CaCl_2$. Pentru 7p = 30 de bătăi. greutate CaC12=1,1498, BaC12=1,3028, medie 1,2263, b.c. greutate echiv. Soluția SrCJ2 este din nou puțin mai mare decât {u} = 1,2303. Astfel, este evident că greutatea parțială și analogiile afectează <foarte puternic ritmul. greutate, dar el nu este drept, ci unii complicat

modul depinde de ei. În acest caz, probabil că tocmai acele trăsături individuale ale elementelor joacă un rol, care fac compușii de stronțiu în multe alte privințe mai aproape de bariți decât de compușii calcaroși. . .

[416] . Aici, ca și în cazul $ZnCl_2$ și Lid, o parabolă nu este suficientă, θ și locul intersecției lor trebuie recunoscute la $GdCl_2 30H_2O$=25,31% (Gd = 112). Pentru concentrații mai mari:

IL $GdCl_2$, 15°/4°. . . s=9992+72,7 pC-1,21 p2.

[417] Potrivit ei pentru 25,31% s=12607. Luând acest număr, obținem pentru cele mai mici concentrații:

I. GdGl2, 15°/4°. . . $s=9992 + 86,88\ p + 0,650\ p^2$.

Cel mai remarcabil aici este creșterea rapidă a derivatei ds/dp, care trece de la 87 la 0% la 194 la 50%. adică se dublează. Am văzut o creștere atât de semnificativă a HJ, care, ca și GdGl2, are o pondere parțială mare. Dar pentru clorura de bariu este chiar mai mult, dar valoarea lui B este mai mică. Demn de atenție este și faptul că soluțiile de $CaCl_2$, SrGl2 și BaGl2 sunt exprimate printr-o parabolă, iar ZnGl2 și GdGl2, ca și LÌGI, prin două, cu înclinări diferite ale derivatului sau cu derivate secunde diferite (B). Și de altfel, atât în soluțiile menționate, cât și pentru HJ, NHO_3 și multe altele (dar nu pentru toate), parabola cea mai apropiată de apă are o valoare numerică B mai mică decât cea care o urmează. Deoarece Mg prezintă multe analogii cu Zn și Gd, m-am uitat din nou la datele pentru soluțiile de MgGl2 pentru a vedea dacă nu aveau proprietatea, cum ar fi ZnGl2 și GdGl2, de a forma o parabolă pentru MgGl2 $30H_2O$ și alta pentru soluții mai puternice. Această compoziție corespunde cu 14,66% MgGl2, dar înainte și după modificări de 1596 bpm. greutățile soluțiilor acestei săruri nu prezintă semne de nicio modificare, forțând recunoașterea a două parabole.

§ 125. Mercurul, deși îndepărtat ca greutate atomică, este totuși un analog indubitabil al zincului și cadmiului și, prin urmare, vom lua în considerare acum datele pentru soluțiile de diclorură de mercur $HgCl_2$ sau sublimat. . .

[420] § 127. Ne rămâne, din clorurile metalice, să raportăm date referitoare la compușii Mn, Fe, Go, Ni și Cu, ca analogi cei mai apropiați, dând sărurile RC12 trecând în soluție.

[424] Rezultatul mediu este exprimat ca o parabolă:

CuCl2, 15°/4°. . . s=9992+88,34 p+0,862 p2.

Coeficienții săi sunt mai mici decât pentru NiCl2 și CoCl2. dar mai mult decât pentru MnCl2, astfel încât NiCl2 dă cele mai mari densități din seria Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn la același procent de RC12. Dar, desigur, compararea sărurilor corespunzătoare ar trebui să fie cea mai instructivă nu cu același procent, ci cu aceeași compoziție parțială. Prin urmare, o astfel de comparație se face în paragraful următor.

§ 128. În însuşi conceptul de oud. greutatea este deja o comparaţie cu volume egale și, prin urmare, cu o comparație suplimentară a bătăilor. greutățile ar trebui să aibă în vedere mai degrabă conținutul relativ de apă și sare, și nu orice fel de egalitate a volumelor de soluții; Prin urmare, vom considera ca soluții comparabile sau echivalente [425] nu cele în care, pentru un volum dat de soluție, sunt conținute cantități comparabile chimic de substanțe dizolvate (Bender, Kohlrausch etc.), ci cele în care masa substanțelor relativă. cu apa este comparabil chimic. Cel mai simplu mod de a face acest lucru este să luați soluții parțiale directe, așa cum au făcut Marignac, Thomsen, Vertelo și alții: mrX + mnH2O, de exemplu. RG12+100H20 etc.

Pentru comparație, alegem cele mai slabe soluții posibile, în care raportul dintre apă și substanță dizolvată ar trebui să fie exprimat mai clar decât în soluțiile puternice, în timp ce în soluțiile puternice ar trebui să apară deja proprietățile independente ale soluției. Ca acest tip de soluție, aleg RG1”+ 200H20 și pentru toate metalele clorurate simple luate în considerare, calculez greutatea specifică s și volumul specific V (vol. 200H20 = 3603) la 15°/4°, dispunând în ordine crescătoare a greutatea parțială M și procentul p dat din corpul dizolvat:

m	s15°/4°VP
HG1	36.51.00413622í.000/o
lìgi	42.51.006036211.17
Nad	58.51.010636201.60
K.G1	74.51.012136302.03
BeCl2	801.013836302.17
MgCl2	951,020336212,57
Cad2	1111.023636252.99
MnCl2	1261,027436273,38

Cod2	1291.031436153.46
NiCl2	1301,032836123,48
CuCl2	1341,032036283,59
ZnCi2	1361,033136173,64
SrGl2	1581.036436264.20
GdCl2	1831,042836284,84
BaCl2	2081,048936315,46
SnCl4	2601.054336616.73
A12G16	267l,0488(?)36876,90
HgCl2	2711,060936497,00*
Fe2Cl6	3251,069436708,28
Sn2Cl4	3781,076936919,50

Această comparație arată că pentru soluțiile slabe de cloruri metalice având compoziția RGl*mH2O, densitatea crește treptat odată cu greutatea parțială **.

Două cazuri, pentru NiCl2 (sau CuCl2) și A12C16, în care această corectitudine nu este respectată, aparțin unor astfel de soluții care sunt slab studiate ***, iar unde studiul este suficient de complet, este evident

* Sublimat nu dă o soluție atât de puternică, ci oudul său. greutate calculată prin parabolă § 125.

** Această teză a fost exprimată de mine la întâlnirea din februarie a Fiziochimistului Rus. Societatea (vezi Proceedings of 1884, Vol. 16, Issue 2) în 1884.

*** Pentru clorura de aluminiu, este mai probabil să se ia formula A1C13 ca una parțială.

aplicabilitatea deplină a corectitudinii specificate. Este remarcabil în această privință că sărurile cu echivalență diferită sau [426] care conțin cantități diferite de clor devin aici în seria generală, astfel încât nu greutatea atomului sau echivalentul, ci greutatea particulei joacă un rol clar. rol aici. Acest lucru va deveni mai clar într-un exemplu. Să luăm o sare de calciu. Echivalentul de Ca este 20, adică mai mic decât Na, iar dacă ar fi să comparăm echivalenții, ar trebui să luăm o soluție din compoziția UgCaCl2 + 200H20 sau care conține 1,52% CaCl2. Aceasta solutie are ud. greutate 1,0115, adică mai mult decât soluția echivalentă de NaCl (1,0106) și greutatea echivalentului de CaCl2=55,5, mai puțin decât-NaCl=58,5. Prin urmare, corectitudinea indicată poate fi utilizată în determinarea greutății unui atom de metale. Deci, dacă beriliului i s-a dat o greutate atomică de 13,5 (formula oxidului Be2O3, ca și alumina), așa cum sa făcut pentru o lungă perioadă de timp, atunci greutatea unei particule de clorură de beriliu ar trebui luată ca 120 sau 240, adică , s-ar potrivi între CaCl2 și MnCl2 sau între BaCI2 și SnCl4. Dând particulei compoziția BeCl3=120, o soluție parțială de +200H20 ar conține 3,23% și sp.

greutatea sa = 1,0210 nu ar fi stat între bătăi. greutățile soluțiilor corespunzătoare de $CaCl_2$ și $MnCl_2$, care sunt ambele mult mai mari. Același lucru se obține dând clorurii de beriliu formula Be2C16. În consecință, densitatea soluțiilor de clorură de beriliu indică greutatea atomului Be = 9 sau corespunde compoziției oxidului BeO. Cred, așadar, că studiul densității soluțiilor ar trebui să servească drept un nou mijloc de stabilire a mărimii greutății atomice a elementelor. O serie extinsă de metale rare poate fi elucidată în acest fel, dar faptele nu sunt încă deloc aici, iar verificarea propoziției de bază este necesară într-un număr de alte săruri.

Pe de altă parte, corectitudinea de mai sus oferă o oportunitate până acum inexistentă de a prevedea ud. greutatea solutiilor (care contin multa apa) de cloruri metalice care nu au fost inca studiate in acest sens. Deci, de exemplu, pentru clorură de rubidio RbCl = 120,5, o soluție cu compoziția RbCl + 200H20 va avea probabil o densitate de aproximativ 1,025. Pentru o soluție de clorură de aur AnC13200N20 (7,75% $AuCl_3$}, trebuie de așteptat o greutate specifică de aproximativ 1,065, deoarece vegetația parțială

$AuCl_3$=302,5 mai mult decât $HgCl_2$., dar mai puțin decât Fe_2Cl_6, și sp. greutatea soluțiilor lor parțiale este 1,0609 și 1,0694. La același procent de sare (7,75%), soluția de $MgCl_2$ reprezintă sp. greutate (§ 117) 1,0644, iar domnul Rosenblat mă informează că, conform definițiilor sale, soluțiile de $AuCl_3$ au aceeași sp. greutate, care este caracteristică soluțiilor de clorură de magneziu. Trebuie așteptat, de exemplu, dacă se confirmă corectitudinea observată și se generalizează că soluția PdCl2200H20 este caracterizată de sp. greutate 15°/4° aproximativ 1.040. [427] Atunci să fim atenți la faptul că corectitudinea specificată se aplică numai clorurilor de metale simple și, prin urmare, amoniacul nu este inclus în serie. Greutatea sa parțială este cu 53,6 mai mult decât Lid, iar soluțiile corespunzătoare de amoniac sunt mult mai ușoare decât clorura de litiu. Cercetările ulterioare vor arăta dacă acest lucru depinde de faptul că amoniacul se descompune cu apă sau de faptul că conține un metal complex. Studiul soluțiilor de compuși clorurati ai radicalilor complecși, de exemplu. UO2C12 sau compușii organoclorați pot clarifica problema.

În plus, consider necesar să subliniez că pentru unele cloruri metalice, modificarea sp. greutatea soluțiilor parțiale slabe corespunzătoare apare aproape proporțional cu modificarea greutății parțiale. Deci, de exemplu, pentru HC1, LiCl, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $MnCl_2$, $SrCl_2$, $CdCl_2$ și $BaCl_2$, pentru care greutatea specifică este determinată destul de precis, ele sunt foarte apropiate pentru RC14200H20 exprimat prin egalitate, având în vedere sp. greutatea apei la 4°=10.000.

RCln200H20, 15°/4° s=9950,9+2,595M±5

Deci, de exemplu, pentru $SrCl_2$ M = 158 și, prin urmare, formula oferă pentru $SrCl_2$ $200H_2O$ la 15 ° / 4 ° sp. greutate 10361, din datele experimentale {obținute} 10364.

* Înseamnă că constanta nu este = bătăi. greutatea apei, mi se pare, este că adăugarea unei particule de apă, a cărei greutate = 18, ar trebui să dea bătăi. greutatea apei. Și într-adevăr, presupunând M=18, obținem s=9997, care în limita distincției a expresiei corespunde cu ud. greutatea apei la 15°.

proprietățile au un sp net mai scăzut. greutate decât cea obținută prin formulă și, prin urmare, nu trebuie să i se acorde un sens general și precis.

În ceea ce privește volumele specifice și relația lor cu volumul de acid și alcali, nu voi lua în considerare acest subiect, nu numai pentru că a fost luat în considerare de Vertelo, Thomsen, Ostwald, Nicol și alții, ci mai ales pentru că simplitatea relației nu este vizibil aici. , și deși pentru multe săruri în soluții slabe volumul unei particule de sare dizolvată este aproape de volumul particulelor de apă (18.015), dar pentru analogii apropiați diferența este uneori clară și neîndoielnică. Deci, Vertelo și Nicole au indicat deja acel oud. volume de soluții de compuși de potasiu cu aproximativ 10 sp. volumul compușilor de sodiu corespunzători și bătăi. volumele de particule dizolvate ale multor elemente grele sunt mult mai mari decât pentru cele uşoare, în timp ce se întâlnesc şi rapoarte inverse; astfel, pentru $ZnCl_2$ volumul este mai mic decât pentru $MgCl_2$. Relațiile aici, deci, sunt mai complicate decât direct între greutatea specifică.

[449] . . . halogenul afectează în mod evident bătăile. greutatea prin proprietățile sale pe lângă greutatea atomului său. În continuarea studiului subiectului, studiul relațiilor unor metale precum K, Rb, Cs în combinație cu Cl, Br, J etc. merită cel mai mare interes - cazuri în care particulele de compoziție diferită cu aceeași greutate parțială vor întâlni. Acum, din lipsa unor date mai distincte, consider că este imposibil să mă opresc asupra comparației sărurilor halogenuri. . ©

Din capitolul VIII

Soluții de săruri de oxigen

[452] § 139. Studiile acestor soluții sunt relativ mici, iar numeroasele lacune care există nu numai că adesea nu permit tragerea de concluzii generalizate încrezătoare, ci constituie și un dezavantaj sensibil pentru tehnologie. Astfel, nu cunosc definițiile pentru soluții de săruri precum $KMnO_4$, Na_2SnO_3, $NaHCO_3$, sticla solubilă etc. și, de asemenea, nu există definiții ale bătăilor. greutatea solutiilor nu pentru orice sare de bismut sau uraniu, nici pentru 10 Legea periodica

o sare de hidrogen sulfurat sau acizi azotos, sulfurosi etc. Există cele mai multe date pentru sărurile acizilor sulfuric și azotic. Le vom lua în considerare mai detaliat, dar pentru alte săruri voi face doar o sinteză a ceea ce se știe în acest sens, considerând că este devreme să discutăm un subiect care are o foarte slabă aprovizionare de cercetare experimentală. Și fac acest rezumat doar pentru a indica golurile existente pe care viitorii cercetători vor trebui să le umple în beneficiul tehnologiei și al teoriei soluțiilor. Am datele cunoscute pentru metale. . .

[454] Ambii coeficienți A și B sunt mai mari decât pentru Li_2SO_4, ca și pentru $BeCl_2$ în comparație cu LiCl și, prin urmare, soluțiile de sare de sulfură de beril vor fi mai dense decât sarea de sulfură de litiu la același [455] procent. Dacă comparăm cantități parțiale, atunci Li2OS4=110, și BeS4O=105,l, și deci soluția care conține -¡-200H2O, pentru prima sare (p=2,96) s=l,0251 pentru $BeSO_4$ (p=2, 84).)s = 1,0248, adică aici se schimbă ordinea și, în plus, în direcția exactă în care, după semnificație, corespondența dintre valoarea greutății parțiale a sărurilor dizolvate și sp. greutățile soluțiilor lor parțiale slabe (§§ 128, 137). Este de remarcat faptul că LiCl dă o soluție mai ușoară decât sarea de beriliu corespunzătoare și parțial greutatea LiCl este mai mică decât $BeCl_2$, iar pentru sărurile sulfat ordinea este inversată, soluția de sare Be este mai ușoară decât sarea Li, dar aici , deși puțin, totuși greutatea parțială a sării Fi mai mică decât Li. Dacă numărul de atomi de clor nu este același în sărurile LiCl și $BeCl_2$, iar numărul de atomi de metal nu este același în particulele Li_2SO_4 și $BeSO_4$, atunci această diferență confirmă doar necesitatea de a reține soluțiile parțiale și nu echivalente, după cum rezultă din sensul acelei explicații ipotetice a corectitudinii observate, care este dată în § 128. Și întrucât convingerea trebuie dobândită numai prin verificarea consecințelor posibile, mi se pare util să subliniez că pentru sarea nitrat a beriliului , precum și pentru sărurile acizilor monobazici în general, ar trebui de așteptat același raport, care se vede între LiCl și $BeCl_2$, și pentru sărurile acizilor dibazici, cum se vede între $LiSO_4$ și $BeSO_4$, deoarece

toate halogenurile cunoscute, simple și complexe, cântăresc mai mult decât Li și Li2 mai mult decât Be. În acest sens, se poate presupune, de exemplu, că o soluție de 5% de $Be(NO_3)_2$ va avea o greutate specifică de 15°/4° mai mică decât 1,0288 (5% sol. $LiNO_3$) și putem compara în continuare metale cu unu și doi echivalent în sărurile acizilor mono și dibazici pentru a vedea gradul de generalitate al corectitudinii expuse. . .

[486] Consider că este util să remarc că o dezvoltare detaliată și precisă a datelor referitoare la soluțiile unor astfel de săruri analoge precum MnX_2, FeX_2, CoX_2, NiX_2, CuX_2, ZnX_2, ar trebui, în opinia mea, să contribuie în mare măsură la studiul relația dintre proprietăți și elemente de greutate atomică, pe de o parte, și ud. prin greutatea soluțiilor, mai ales dacă aici sunt adăugate datele altor elemente din grupa a 8-a, cum ar fi, de exemplu, PdX_2. Rămâne de făcut, iar acum datele fie lipsesc, fie sunt incomplete sau nu sunt foarte fiabile și nu dau dreptul de a trage concluzii sigure.

(„Investigarea soluțiilor apoase după greutatea specifică”, St. Petersburg. 1887, tip. V. Demakova, pp. IX-X, XV-XVI, 3, 15-16.229, 232-233.333, 351-352, 369.375, 403 , 408.412, 416 -417, 420, 424-427, 449, 452, 454, 486)

51

PRIVIND DECOPERIREA ACIDULUI HIDRONITROGEN N_3H

[506] Printre descoperirile chimice strălucite ale anului în curs, pe lângă obținerea $Ni(CO)_4$ *, se numără, fără îndoială, și descoperirea lui Curtius (Beri. Beg., 1890, p. 3023), care a arătat existența N_3H. , metoda de producere a acestuia și analogia acestui acid hidrazoic (azoimidă) N_3H cu acizii halogen.

* Compoziția și proprietățile $Ni(CO)_4$ indicate de Mond, Langer și Quincke sunt atât de noi, instructive și importante pentru sistemul periodic de elemente, încât posibilitatea de a obține astfel de substanțe neașteptate este acum un nou stimulent pentru prelucrarea informațiilor existente despre proprietățile celor mai obișnuite corpuri simple. Și cred că în domeniul sulfului și azotului ne putem aștepta la multe descoperiri mai importante precum cea făcută de Curtius.

Deși nu am publicat nimic despre posibilitatea obținerii unui astfel de compus, m-am așteptat la aceasta pe baza unor considerații dezvoltate de mine în raportul despre nitrili la Congresul I al Naturaliștilor Ruși (1867) și în ediția I (1868-1870).) de Fundamentele Chimiei”. Acum consider că nu este de prisos să exprim aceste considerații, deoarece, în opinia mea, ele pot contribui la înțelegerea structurii N_3H, arată locul pe care îl ocupă acidul hidrazoic printre alți compuși cunoscuți de azot * și, fie

* Deoarece azotul produce particule vaporoase: NO, NH_3 și NO_2, care conțin 1 atom de azot, atunci în ele, în comparație cu hidrogenul, azotul este fie cu doi, fie trei sau patru echivalent. Și deoarece același element formează particule în două volume: N_2O, N_2O_4 și N_2O_5, atunci N_2 este echivalent cu H_2, H_8 și H_{10}. În NH_4G1, $NO_2(OH)$ și

compuși similari, cele cinci echivalențe de azot sunt vizibile. Numai aceste comparații, fără a intra în detalii, arată că, pentru a înțelege compușii de azot, nu este suficient să acceptăm acea metodă de adăugare a particulelor din atomi cu echivalență constantă, care, împreună cu structuranții [507], ar trebui recunoscută ca fiind suficientă pentru înțelegerea formării aproape tuturor particulelor (CO este o excepție binecunoscută) compușilor carbonați. Din acest motiv, consider că studiul compușilor de azot, în special a celor care trec în stare de vapori și similari cu N3H, ar trebui să contribuie nu numai la extinderea cunoștințelor faptice, ci și la succesul în teoria structurii chimice, care a atras începuturile sale aproape exclusiv din date referitoare la compușii de carbon, în care tipul CX4 se manifestă cu o forță deosebită tocmai pentru că carbonul dă CH4 și CO2 - ca compuși limitatori de echivalență egală. În azot, care dă NH3 și N2O5 (precum și în sulf, care formează SH2 și SO3), această egalitate nu mai există și - în sensul validității periodice - nu ar trebui să fie și, prin urmare, peste compușii acestui element mai degrabă decât peste carbon, ne putem aștepta la îmbunătățiri suplimentare ale conceptelor de structură chimică a particulelor. În cele ce urmează, încerc să evit să formulez concepte legate de această latură a conceptului de acid hidrazoic, dar aici voi compara doar N3H cu H3N, pentru a vedea echivalența dintre N2 și H2, ca în stare liberă pentru ambele gaze . , dând particule de N2 și H2. Prin urmare, ghidați de conceptele de substituții pe care le-am subliniat (1st „Addendum to the Fundamentals of Chemistry”, 1889) în lectura mea de la Londra, ne putem aștepta să primim N2, ca o combinație de reziduuri din N3H și NH3. Dacă se obține NaH2, atunci seria: NH3, N2H2 și NaH va indica mult mai multe proprietăți interne ale azotului decât recunoașterea obișnuită a acestui element ca triatomic, sau cu trei și cinci atomi.

poate că vor ajuta la prevederea reacțiilor și la găsirea modalităților de noi metode de obținere a acestui acid remarcabil, care ar trebui să lumineze încă în multe părți câmpul întunecat al compușilor metalici de azot. Dar pentru claritatea concluziilor referitoare la acidul hidrazoic, este necesar să se atingă câteva concepte generale legate de sistemul periodic.

Dacă elementul R dă cu elemente uni echivalente X, de exemplu cu halogenuri, compusul RX", atunci acesta corespunde n - t asemănător sării

hidrat RO 2 (OH) *", ® în care, totuși, numărul total de atomi de oxigen nu este niciodată mai mare de 4, deoarece una dintre caracteristicile sistemului periodic este că a arătat corespondența:

1) între compoziția hidrogenului și a compușilor de oxigen asemănător sărurilor superioare a tuturor elementelor și 2) între compoziția hidraților și a compușilor cu hidrogen. Dacă elementul R formează RH, atunci dă oxizi de la R2O la R2O7 și hidratează de la ION la RHO4 sau RO3(OH)^ – ca forme asemănătoare sărurilor de oxidare și

hidratare; elementele care formează RH2 corespund cu RO3 mai mare și RH2O4 sau RO2(OH)2; cele care dau RH3 corespund hidratului mai mare asemănător sării [508] RH3O4 sau RO(OH)3 și, în consecință, oxidului mai mare R2O5 etc. Aceste rapoarte acum binecunoscute pot fi exprimate astfel: 1) suma dintre echivalenții de hidrogen și oxigen (în oxid clorhidric superior) care pot fi atașați elementului este de 8 (de exemplu, SH2 și SO3, PH3 și P2O5), 2) numărul de atomi de oxigen din hidratul sărat superior este de 4 (pentru exemplu, HClO4, H2SO4, H3PO4) și, ca urmare a celor două concluzii anterioare, 3) cea mai mare cantitate de hidrogen din hidrații de oxizi asemănătoare sărurilor nu depășește cantitatea de hidrogen din compusul hidrogen al aceluiași element, dacă formează o substanță gazoasă RH cu hidrogenul.

Din aceasta este evident: 1) că elementul R, dând, de exemplu, sub formă de azot, RH3 și R2O5 sau în general RX3 și RX5, nu formează un hidrat asemănător sării R(OH)5, deși dă R(OH)3; 2) că chiar și cea mai mare formă de hidrați RH "O4 poate pierde o parte din apă și poate da hidrați incompleti, care sunt, de exemplu, pentru PH3O4 \u003d PO (OH) 3; P2H4O7 \u003d IPO (HO) 2] 2O și PO2 (OH) și 3) care formează săruri normale de amoniu, răspund

elementul trebuie să corespundă hidraților pe care îi formează și, prin urmare, poate conține oxigen în exces față de cel care leagă amoniul de R, cum ar fi, de exemplu, în NO2(ONH4), SO2(OH)(ONH4), CO(OH)(ONH4) , GO(ONH4)2, GOH(ONH4) și τ. π. .

Astfel de compuși de amoniac, pierzând apă, dau amide și nitrili. Dacă pierderea de apă este limitată de tranziția reziduului ONH4 la NH2, atunci se obțin amide; de exemplu, formamida GO(NH2)H corespunde sării de amoniu formic G0(0NH4)H.

Dacă oxigenul și hidrogenul sunt eliberate sub formă de apă din amidele în sine, care pot fi doar în sărurile de amoniu menționate mai sus care conțin oxigen în exces (de exemplu, NO2ONH4 etc.), atunci se formează nitrili. Deci, nitrilul NON, sau protoxidul de azot N2O, corespunde acidului azotic, iar CNH, sau acidului cianhidric, acidului formic, iar în general, amidele RGONH2 și nitrilii RGN, sau compușii sinerogeni, corespund compușilor carboxil RCOOH. Conform sării acidului sulfat de amoniu SO2OHONH4, amida va conține SO2OHNH2, iar nitrilul SO2HN și, în plus, este posibil să ne așteptăm la doi izomeri: SO2HN, în care hidrogenul este controlat sau reținut de azot, adică intră sub formă a unui reziduu de amoniac NH, și a altui SO (OH) N , în care hidrogenul este conținut sub formă de reziduu apos *.

[509] Deoarece nitrilii apar printr-o pierdere de două ori a particulelor de apă, ei sunt capabili: 1) să se atașeze de două ori alte particule diferite, 2) să se combine reciproc și 3) să polimerizeze în doi și tripolimeri; de exemplu, nitril acidului carbonic (acid cianic) CHON corespunde C3H3O3N3 - acid cianuric.

Este evident că, numind hidrați completi doar pe cei în care, pe lângă acest element, este conținut doar hidroxil, de exemplu

* Deși sunt obligat, din lipsă de alte mijloace de exprimare, să vorbesc despre legătura dintre elemente, o înțeleg nu în sensul static obișnuit al cuvântului, ci în sensul dinamic pe care am încercat să-l exprim în lectura mea de la Londra, menționat mai sus: „O încercare de a aplica la chimie una din principiile filozofiei naturale a lui Newton, 1889.

Na (OH), Ti (OH) 4 etc., nitrilii pot fi așteptați numai pentru hidrații incompleti, de exemplu, SO2 (OH) 2, PO (OH) 3 etc.

Deoarece amidele sunt egale cu +NH3-H2O hidrați, este evident că trebuie să existe o analogie și echivalență între adăugarea directă de amoniac și apă. Prin urmare, compușii direcți cu amoniac, în esență, apar sub influența forțelor care produc hidrați și ar trebui să aibă semne de amide. Dacă anhidrida sulfurică SO3 se combină cu amoniacul, formând compuși amidici, atunci un caracter similar ar trebui atribuit compușilor sărurilor cu amoniac, ceea ce este confirmat. nu numai asupra cobaltiacilor și a sărurilor similare, ci chiar și asupra absorbției directe a amoniacului de către multe săruri, de exemplu, CaCl2, CuSO4 etc. Și deoarece CuSO4 absoarbe 5NH3, așa cum se combină cu 5H2O, atunci în aceasta (și multe altele) exemplu arată confirmarea cantitativă a corespondenței de mai sus dintre amoniac și compușii apoși.®

Toate aceste concepte * trebuie luate în considerare pentru ca conceptul de acid hidrazoic N3H să devină evident. Pentru a face acest lucru, trebuie să apelăm în primul rând la compușii de amoniac ai acidului azotic ca materii prime. Și pentru a clarifica toate relațiile, voi trece de la anhidride ale acizilor azotic și fosforic.

Deoarece azotul și fosforul dau NH3 și PH3, cei mai mari hidrați posibili pentru ei sunt:

meta: N2O5H2O și P2O5H2O = 2PO(OH)3 -2H2O, piro: N2O52H2O și P2O52H2O = 2PO(OH)3 - H2O și orto: N2O53H2O și P2O53H2O = 2PO(OH)3.

[510] Hidrații completi, cum ar fi N2O55H2O=2N(OH)5, aparțin deja categoriei acelor compuși instabili care sunt de obicei considerați

* Sunt dezvoltate mai detaliat în Fundamentals of Chemistry - în toate edițiile.

doar solutii *. Pentru acidul azotic, acesta include și orto- și pirohidrații, deși pentru acidul fosforic sunt cunoscute de mult timp ca substanțe separate și sunt recunoscuți ca hidrați independenți datorită existenței sărurilor corespunzătoare. Dar întrucât în sărurile bazice ale mercurului și plumbului ** tendința acidului azotic de a da ortosăruri este vizibilă, atunci în absența modalităților de a obține cu ușurință compuși precum PO (OH) (ONa) (ONa), pentru acidul azotic unul dintre acele caracteristici care deosebesc N de P, care se manifestă prin puterea comparativă a P_2O_5 și NH_3 față de N_2O_5 și PH_3. Și, prin urmare, pentru acidul azotic, se poate aștepta, pe lângă metaamoniac sau sarea obișnuită de azot-amoniac NO_2 (ONH_4), și săruri de piro- și orto-amoniu sau compuși cu doi și tri-amoniu NO (OH) (NH_4O) 2 și NO (ONH_4) 3 și corespunzând acestora, prin pierderea apei, amidelor sau a compușilor amoniacului anhidru: $NO_2(ONH_4)NH_3$ și $NO_2(ONH_4)2NH_3$. Astfel, ultima dintre ele este ortosatul $NO(ONH_4)_3$ lipsit de apă. Ambii compuși de amoniac anhidru sunt într-adevăr cunoscuți. Ele au fost descrise de Dyvere (Drwers) în 1872 și considerate ca soluții în care sarea de azot-amoniac prezenta tendința de a lichefia amoniacul uscat***, iar în anul următor Raul (Rouit) a arătat că lichidul rezultat are o anumită compoziție de NO_2 (NH_4O) $2NH_3$ și că se descompune de la -10° la +28°, transformându-se într-un solid, de asemenea, un anumit compus NO_2 (ONH_4) NH_3, care, la rândul său, este capabil să se disocieze ușor la încălzire, eliberând amoniac. Cu toate acestea, ambii compuși cu $2NH_3$ și cu NH_3 trebuie, fără îndoială, recunoscuți ca foarte caracteristici și există separat.

* În lucrarea mea „Investigarea soluțiilor apoase prin greutate specifică” (1887, p. 361) se arată că acum, deși nu există definiții mai precise ale greutății specifice a acidului azotic, trebuie să recunoaștem existența hidratului HNO_3. $2H_2O$, care nu este altceva decât $N(OH)_5$ sau N_2O_5 $5H_2O$.

** Fundamentals of Chemistry, ed. a 5-a, 1889, p. 483 și 549.

*** Acesta este unul dintre multele exemple istorice instructive care demonstrează că chimiștii fac încă doar o diviziune artificială între soluții și anumiți compuși, dar nu există nicio diferență fundamentală.

anumiți compuși existenți (amidei), care ar trebui așteptați în sensul generalizărilor de mai sus *.

[511] Și întrucât acești compuși așteptați și existenți, corespunzători hidraților parțiali (orto-, meta- și piro-θ) ai acidului azotic, judecând după cele de mai sus, ar trebui să aibă în anumite privințe caracterul amidic**, atunci nitrilii trebuie, de asemenea, fi de așteptat, ele corespunzătoare, care apar prin pierderi ulterioare de apă. Odată cu selecția completă a elementelor sale, vor avea loc următoarele:

din NH_4NO_3 - $2H_2O$

» $NH_4NO_3NH_3$ – ZH_2O

» $NH_4NO_32NH_3$ –$3H_2O$

nitril N_2O, » N_3H, » N_4H_4.

»

Prima dintre aceste substanțe este protoxidul de azot de mult cunoscut, iar celelalte două sunt acum obținute de Curtius sub formă de acid hidronitrus N_3H și sarea sa de amoniu N_3NH_4.

După ce am exprimat relația pe care o propun între corpurile descoperite de Curtius și opiniile pe care le susțin în dreptul legii periodice și după ce am arătat relația în care se află substanțele nou descoperite cu alți compuși azotați, consider că este necesar să mă opresc apoi asupra proprietățile acidului hidronitros, care, la prima vedere, sunt multe neașteptate, dar, totuși, pot fi explicate suficient pe baza ideilor de mai sus ***.

* Așa cum este explicată adăugarea de NH_3 la sarea de azot-amoniu, multe alte cazuri de adăugare de NH_3 la săruri pot fi înțelese și chiar și diferitele grade de rezistență ale unor astfel de compuși pot fi explicate. Aceste considerații ne obligă să căutăm reacții amidice în acei numeroși compuși care sunt cunoscuți între săruri și amoniac.

** Aceasta poate fi exprimată prin formule, de exemplu, pentru un horocompus (cu $2NH_3$), separând grupările (NH_2), după cum urmează: $NO_2(ONH_4)2NH_3=NO(ONH_4)(ONH_4)(NH_2)$. Un compus cu un amoniac, dacă formula sa nu este dublată (pentru a se potrivi cu pirosarea), va fi $NO_2(ONH_4)NH_3=NO(ONH_4)(OH)(NH_2)$, iar dacă este valid, atunci $NO(ONH_4)$ ($OM)(NH_2)=MNO_32NH_3$ și formarea de etil, acetil și derivați similari corespunzători.

*** Într-una din însemnările mele inedite referitoare la 1871 sau

Pentru o explicație, trebuie să acordăm în primul rând atenție [512] laturii cantitative a subiectului, adică la faptul că amidele și nitrilii provin din sărurile de amoniu, iar amoniul trebuie recunoscut în ele - cu cei 4 atomi de hidrogen ai săi. Prin urmare, trebuie să presupunem că două dintre ele sunt eliberate sub formă de apă în timpul formării amidelor, iar celelalte două - cu pierderi suplimentare de apă, adică odată cu trecerea amidelor la nitrili.

Și, prin urmare: cea mai simplă idee a tranziției sărurilor de amoniu la amide și nitrili se obține în ipoteza naturală că apa eliberată se formează în principal în detrimentul hidrogenului de amoniu și al oxigenului reziduului apos care a dat naștere la originea sarea de

amoniu. Amidele acide sunt toate așa. De exemplu, dacă acidul organic reprezintă compoziția:

RCOOH,

atunci sarea sa de amoniu este:

RCOOH4,

iar amida sa trebuie exprimată (reprezintă structura):

RCONH2.

Dar când oxigenul care era în hidroxil a fost eliberat, atunci eliberarea ulterioară a apei nu poate avea loc altfel decât în detrimentul hidrogenului reziduului de amoniac și în detrimentul oxigenului conținut în reziduul acid. Deci, pentru exemplul de mai sus de acizi organici, conversia amidei în nitril poate avea loc numai datorită formării apei din NH2 și CO și, prin urmare, nitrilii unor astfel de acizi au structura compușilor sinergici: __________ RCN,

1872, după ce am exprimat compozițiile de NaH și N4H4, am sugerat direct că, dacă aceste corpuri ar putea exista și nu s-ar polimeriza, ar fi un acid și o sare, care ar trebui (ca CNONH4) să izomerizeze și să treacă în amida simetrică NNH2NH2N (similar). la uree). Neașteptarea compoziției și probabilitatea mică de existență fermă a compușilor prevăzuți, împreună cu alte subiecte pe care m-am ocupat atunci, m-au împiedicat să-mi public considerentele ipotetice, firul cărora îl raportez acum, deși știu că post factum nu au semnificația pe care ar putea-o obține astăzi dacă ar fi tipărite în anii 70.

care, după cum se știe, este justificată de experiență. Aplicând aceste considerații la formarea acidului hidrazoic, trebuie să pornim de la acidul ortonitric:

NU(OH)(OH)(OH)

și din cele două săruri de amoniu corespunzătoare:

NU(OH)(ONH4)(ONH4),

care, pierzând 4H2O, va da, judecând după cele de mai sus, apă în detrimentul întregului oxigen conținut și în detrimentul hidrogenului de amoniu, adică se va întâmpla:

NHNN,

în care 2 azoți au rămas din amoniac și doar 1 atom de azot din acidul azotic, iar hidrogenul aparține elementului[513]de acolo al acidului ortonitric*. De aici rezultă deja că hidrogenul rămas trebuie să aibă

același caracter ca în acizi și nu același ca în amoniac. Și din moment ce, judecând după proprietățile energetice acide ale acizilor nitric și azotic (comparativ, de exemplu, cu dioxidul de carbon), și chiar judecând după locul azotului în sistemul periodic de elemente, azotul trebuie considerat un element mai acid decât carbonul. , compusul N_3H trebuie să aibă un caracter clar acid, fiind un nitril. Această concluzie rezultă din faptul că caracterul acid este caracteristic nitrilului acidului formic, adică acidului cianhidric, deși hidrogenul rămas în el nu numai că nu este înlocuibil în acid formic cu metale, dar este și în nitril în combinație nu numai cu azotul, dar și cu acid cianhidric carbonic mai puțin acid

* Conform ipotezei structuraliștilor, structura acidului hidrazoic, în sensul indicat, poate fi exprimată luând unul dintre atomii de azot primiți drept cinci atomici conectați cu H și 2N prin cele cinci afinități ale sale, iar ceilalți doi azot. atomi ca triatomici și legați între ei printr-o afinitate. Și mai simplu, dar la fel de ipotetic, se poate crede că un atom este triatomic și reținând atât H, cât și 2N prin afinitățile sale, presupunând că cei doi azoți sunt monoatomici, ca în protoxidul de azot #0. Această ultimă reprezentare va exprima apropierea care există între protoxidul de azot și acidul hidronitros, întrucât NH34-N2O=H2O4-NHN2.

CNH. Hidrogenul a căpătat un caracter ușor acid în CNH, aparent sub influența azotului și carbonului ca elemente acide*. Hidrogenul acidului azotat, fiind asociat doar cu un element atât de clar acid precum azotul, ar trebui să dobândească proprietatea de a fi înlocuit cu metale într-o măsură și mai mare decât hidrogenul acidului cianhidric, adică corpul N_3H ar trebui să aibă caracterul unui acid. Natura acidă a azotului, care este mai clară decât pentru carbon, se vede și în faptul că hidrogenul din NH_3 este mai ușor decât în CH_4 sau C_2HC să fie înlocuit direct cu metale, de exemplu, sodiu, care depinde, printre altele, de diferența de natură a azotului și a carbonului [514], exprimată prin poziția lor în tabelul periodic al elementelor.

Astfel, caracterul aparent acid al N_3H mi se pare la fel de clar ca și caracterul acid al acidului cianhidric, deși ambele substanțe sunt nitrili.

Dar dacă acidul hidrazoic este un nitril, ca și compușii sinerogeni, atunci trebuie așteptate multe alte caracteristici pentru el, mai mult sau mai puțin investigate pentru compușii sinerogeni. Și întrucât unele dintre relațiile de acest fel nu au fost încă testate pentru acidul hidrazoic, consider că nu este inutil - deși în treacăt - să mă oprim asupra celor care, în opinia mea, se pot dovedi mai mult sau mai puțin în dezvoltarea ulterioară a substanțelor. , descoperit de Curtius.

Compușii sinerogeni sunt caracterizați în special prin trei calități remarcabile: 1) polimerizare (de exemplu, formarea acidului cianuric, a clorhidricului solid, etc.), 2) abilitatea de a da compuși complecși

(de exemplu, formarea de săruri duble stabile, cum ar fi K4FeC6N6)n 3) izomerizare (de exemplu, per

* Chiar și în hidrocarburile care conțin puțin hidrogen, de exemplu, în acetilenă, este clar că carbonul are un caracter acid, deși slab, dar evident, deoarece hidrogenul unor astfel de hidrocarburi poate fi înlocuit cu metale. Legătura dintre acetilenă și CNH este incontestabilă în multe privințe. Mai mult, se știe, conform studiilor lui LN Shishkov, că nitroformul, sau trinitrometanul $CH(NO_2)_3$, are proprietăți acide ascuțite, în mod evident în funcție de conținutul de elemente acide precum NO_2 și C, grupa nitro și carbon.

trecerea sării de cianoamoniu în uree etc.), care a servit multă vreme drept subiect care a complicat studiul acestor compuși, iar majoritatea sunt prevăzuți în avans din faptul că compușii sinergici sunt substanțe care pot apărea prin pierderi de apă din săruri de amoniu și apă. Astfel, de exemplu, capacitatea de a da polimeri și săruri complexe ar trebui înțeleasă ca o tendință de a atașa alte particule în loc de acele particule de apă care au fost separate în timpul formării compușilor sinergici.

Proprietăţi asemănătoare acestora – cu unele abateri deosebite, desigur – trebuie găsite în nitrilii acidului azotic, sau în compuşii descoperiţi de Curtius, dacă sunt nitrili, după cum s-ar putea crede din cele spuse mai sus.

Ca exemplu, voi sublinia că sarea de amoniu a acidului hidronitrus N_3NH_4, ca corp clar asimetric, este oarecum asemănătoare cu sarea de cianat-amoniu $CNONH_4$, ca aceasta din urmă, transformându-se ușor în uree $(NH_2)CO(NH_2)$, probabil, în anumite condiții (de exemplu, atunci când soluția este încălzită) se va transforma în amida simetrică NNH_2NH_2N corespunzătoare sării de orto-trimetil:

$NU(ONH_4)(ONH_4)(ONH_4)$,

J515] care poate da amidonitril:

$N(NH_2)(NH_2)N$.

La fel de de dorit este testarea sărurilor duble ale acidului hidrazoic, mai ales că caracterul general (de exemplu, insolubilitatea sării de argint) al sărurilor acestui acid amintește de proprietățile metalelor sinergice. Dacă ne imaginăm, de exemplu, că se formează o sare dublă de fier și potasiu, atunci probabil va da o serie de săruri colorate caracteristic, asemănătoare feruginoaselor, și în același timp o serie de corpuri corespunzătoare albastrului prusac FewN3W, care , dacă apar, ar trebui să aibă o capacitate explozivă remarcabilă uscată.

• În ceea ce privește capacitatea de a polimeriza acidul hidrazoic și derivații săi, putem presupune că acesta a fost deja exprimat în compuși de fosfor analogi într-o măsură explicită, probabil datorită faptului că fosforul, fiind un analog al azotului, este mai ușor decât polimerizează, după cum vedem nu numai în modificările fosforului obișnuit și roșu, ci și în faptul că o particulă de vapori de fosfor, chiar și la temperaturi foarte ridicate, conține P_4 și nu dă P_2, în timp ce azotul este cunoscut până acum. numai * în statul N_2. Într-adevăr, la fel cum clorofosfamida are o densitate a vaporilor (Gladstone, Wichelgaus) care indică * o particulă triplă $P_3N_3Cl_6$, așa și fosfamul este probabil un polimer (PHN_2)", și nu cel mai apropiat analog al acidului hidrazoic, deși este compus în mod similar cu acesta, deoarece conține PHN_2 *.

În orice caz, un studiu suplimentar al acidului hidronitros și al derivaților săi ar trebui să aducă atât de multe clarificări stocului modern de informații despre natura azotului și a compușilor săi, încât este de dorit ca acest subiect să fie dezvoltat în detaliu și trebuie presupus că va contribui foarte mult la progresul în continuare a tuturor informațiilor chimice.

Sankt Petersburg, 27 octombrie 1890

(ZhRFKhO, vol. XXII, numărul 6, 1890, parte din chimie, departament, 1^ p. 506-515)^

* Luarea în considerare a compoziției și proprietăților fosfamului în sensul indicat aici, dată * de mine în „Fundamentals of Chemistry" (din ediția I), a servit drept pretext firesc pentru predicția NHN_2, despre care am menționat mai sus.

M

{DIN LUCRĂRI PRIVIND CAPACITATEA TERMICA ȘI POLIMERIZARE ÎN CONECTARE CU LEGEA PERIODICĂ}

(1869-1871)

1t

DESPRE LEGEA CAPACITĂȚII CALDELOR

ȘI ASUPRA COMPLEXITĂȚII PARTICULLOR DE CĂRBUNE*

[28] Cunoașterea capacității termice a compușilor chimici, care a adus atât de multe contribuții importante la chimie, este în starea actuală a subiectului mai confuză ca niciodată. Capacitatea termică atomică a corpurilor simple gazoase se dovedește a fi egală cu 3,4**; pentru majoritatea corpurilor simple solide este de aproximativ 6,4, pentru altele este mai puțin, pentru corpurile complexe este supusă diverselor

modificări. Acest lucru a determinat chiar și savanți precum Regnault și Kopp să nege[29] generalitatea legii. Dulong și Petit, care, totuși, au condus la concluzii absolut corecte în judecata despre greutatea atomică, deoarece așa: așa-zișii echivalenți termici, bazați pe definiția capacității termice, au fost justificate de studiul izomorfismului, densității vaporilor și chimic. modificări și, prin urmare, sunt utilizate în prezent de toți chimiștii. Între timp, Kopp este înclinat să considere legea lui Dulong ca fiind complet aleatorie și recunoaște că capacitatea de căldură atomică a elementelor variază într-un mod foarte divers în funcție de natura lor ***.

* Din laboratorul Universităţii din Sankt Petersburg.^

** Luând H=1 pentru greutatea atomului și apă=1 pentru capacitatea termică; pentru gaze, capacitatea termică la presiune constantă pe unitate de greutate este luată peste tot.

♦** Totuși, Kopp admite că capacitatea de căldură atomică a majorității corpurilor simple=6,4, dar pentru S și P o acceptă=5,4, pentru F=5', pentru 0=4, pentru .:

Mai mult, trebuie amintit că adepții teoriei mecanice a căldurii, aplicând într-un anumit fel legea lui Dulong și Petit, deduc adesea judecăți despre numărul de atomi conținute în corpurile complexe care sunt complet incompatibile cu ideile chimice. Având în vedere asemenea contradicții, mi s-a părut foarte util să luăm în considerare problema capacității termice aplicată la conceptele chimice moderne și ghidată în principal de conceptul de greutate parțială ca cantitate de substanță care intră în reacții chimice și determină proprietățile fizice. a corpurilor. Ca urmare, am încercat să găsesc dependența capacității termice de greutatea parțială și nu de greutatea atomică, așa cum se face cel mai adesea. Încercările de acest fel conduc la concluzii care explică aplicabilitatea legii lui Dulong la majoritatea corpurilor simple și motivul abaterilor care sunt cunoscute în acest sens. . .

[30] Să începem cu gazele ca substanțe care sunt cele mai simple din punct de vedere fizic și, în plus, mai ușoare decât altele care pot fi subsumate conceptului de greutate parțială, deoarece pentru gaze și vapori greutățile parțiale ocupă volume egale.

Capacitatea termică ar trebui reprezentată în prezent ca suma acelor cantități de căldură care sunt cheltuite pentru încălzire în sensul propriu și pentru munca internă și externă care are loc în timpul încălzirii. Particule de gaze îndepărtate unele de altele

Si=3,8, pentru B=2,7, pentru H=2,3, pentru C=1,8, găsind aceste capacități termice pe baza legii sale: capacitatea termică a unei particule dintr-un corp complex este egală cu suma capacităților termice atomice. a corpurilor simple care o formează. mier Corr. An-

nalen d. Chemie u. Pharmacie, 1864, Supplementband III. Aproximarea acestei legi poate fi văzută din următorul exemplu: capacități termice Ag=6,05, J=6,87, AgJ=14,48, în timp ce suma=12,92.^

* Mai ales A. Schmidt. Jahresbericht f. Chemie, 18-23. Hirn. Théorie mécanique de la chaleur (1865), I - 328 (de exemplu, clorul liber conține 3 atomi și combinat cu hidrogen - 2). D u r e. Teoria mea. de la chal., 1869. Boedecker. Die gesetzmassigen Beziehungen zw. Zusammen-setzung, Dichtigkeit și sp. Warme der Gase, Gottingen, 1867 (recunoaște 4 atomi în apă, 5 în amoniac, 11 atomi în clorură de arsen). L. În uf f. Annalen d. Ch. u. Farm., .Suplem. B. IV.

unele de altele la o distanta considerabila, reprezinta o munca interna nesemnificativa si de aceea aceasta din urma poate fi neglijata, cel putin atunci cand se aplica gazelor care sunt cele mai perfecte, adica departe de punctul de fierbere, cand vrem sa ne facem o idee despre adevărata lor capacitate termică. Lucrul extern pentru gaze este ușor de determinat prin a..10330 mecanic

teoria căldurii, este = ^ 25 - d-' g ^ e α este K0EFICIENT al expansiunii gazelor 0,00367, ad este greutatea unui metru cub de gaz sau abur în kilograme la 0 ° și 760 de tone. θ Deoarece această greutate este egală cu greutatea a 1 cu. metri de hidrogen (0,0896 kg) ori p

jumătate din greutatea parțială - y (dacă P este exprimat în raport cu [31] la hidrogen, adică luând o cotă de hidrogen ca unitate), atunci lucrul extern care are loc atunci când este încălzit pe Io cu o greutate a- 10 330 R 2,04   2

părți de gaz sau abur este egală cu 42-. θ θ890 y \u003d p- sau mai simplu -. ® Prin urmare, numind c - capacitatea termică observată la presiune constantă și k - capacitatea termică adevărată, obținem:

9 s-k + 4...........I.

Calculând astfel pentru corpurile simple cunoscute (H, N, O) capacitatea termică adevărată k conform Regno c observat, obținem numere care, înmulțite cu greutatea atomului, dau un produs constant de 2,4. Deoarece greutatea unui atom este egală cu greutatea particulei împărțită la numărul de atomi n conținuti în particulă, trebuie să presupunem că

-L_L = 2,4........II.

P

P Înmulțind ambele părți ale ecuației de mai sus [cu - și înlocuind expresia II, obținem

[321 ^=2,4+| ■··■·■ 111

I 1 Drept periodic

SAU

R . c = n. 2,4+2.

Această ecuație este aplicabilă atât corpurilor simple cât și complexe în stare gazoasă și vaporoasă; indică faptul că R. cu ¿

coeficientul - - -, pe care îl vom numi capacitate termică atomică, cu cât se apropie mai mult de valoarea constantă de 2,4, cu atât mai mulți atomi de corpuri simple într-o particulă dintr-un corp complex dat, adică, cu atât mai mulți n. Acest lucru este confirmat de tabel. mai jos, care justifică corectitudinea acelor judecăţi care stau la baza formulei anterioare, şi arătând că pentru corpurile apropiate de punctul de fierbere, munca internă nu poate fi neglijată complet, ca la gazele constante. De aceea pentru acestea din urmă nu există un acord atât de mare între capacitatea termică calculată și observată, care există pentru gaze constante; pentru ei P'C este mai mult sau mai mic decât n · 2,4-2. Formula pe care o propun este mult mai simplă decât cele date de Buff, Clausius, Naumann* și alții pentru calcularea capacității termice a gazelor, mai ales că se referă direct la capacitatea termică observată pentru greutăți egale, și nu la capacitatea termică egală. volume.cum fac cercetătorii numiţi. Mai mult, formulele lor nu dau o aproximare mai mare decât cea propusă aici și sunt derivate pe baza unui număr mai mare de ipoteze decât aici.

În ceea ce privește ultima coloană a acestui tabel, trebuie menționat:

1) că valoarea 2,4 (capacitatea termică atomică adevărată) nu este determinată cu acuratețe și, probabil, o valoare mai adevărată, 2) că munca internă pentru majoritatea gazelor nu poate fi neglijată, motiv pentru care există o discrepanță semnificativă în unele numerele ultimelor două coloane, 3) cea mai mare diferență pozitivă

* H. Buff. Annalen d. Chemie und Pharmacie, 1860, CXV-301; 1861, CXVIII-120; Clausius. Ibid, CXVIII-106; A. Naumann. Ibid., 1867, GXLII-427.

Formula de gaz sau vapori Greutatea particulelor PNumărul de atomi ηRegnot capacitatea termică sCapacitatea termică atomică observată P s pa Capacitatea termică atomică calculată conform III

H2	223.4053.413.4
o2	3220.2183.493.4
Nr.	2820.2443.423,4
de la	2820.2483.473.4
HC1	36.520.1843.353.4
NR	3020.2313.46'3.4
SR	7120.1214.293.4
V r2	16020.0554.403.4
[33]ν2o	4430,2243,283,1
H2O	1830,4752,853,1
co2	4430,2163,243,1
so2	6430,1553,313,1
CS2	7630,1573,983,1
NH3	1740,5082,162,9
PCP	137.540.1354.642,9
CH4	1650,5931,902,8
CHCP	119.550.1573.752,8
C2H4	2860,3691,722,7
C2H5C1	64,580,2742,212,6
SiCP	17050,1334,552,8
C2H6O	4690,4512,312,6
C4H'°O	74150,4812,362,5
C3H«O	58100,4122,392,6
sen°	78120.3752.442.6

Numerele ultimelor două coloane există pentru corpurile cu o greutate mare a particulelor, iar cea mai mare diferență negativă este observată pentru acele corpuri complexe a căror greutate a particulelor, în conformitate cu numărul de atomi, este mică și, prin urmare, cu un număr egal de atomi, pentru corpurile cu o greutate mai mare a particulelor, se dovedește un atom mare

unsprezece*

capacitatea termică, pe care o remarcăm și pentru solide. Acesta este unul dintre motivele care m-au făcut să transfer o parte din considerentele aplicate gazelor către solide.

Pentru corpurile lichide, capacitățile termice se modifică atât de rapid * [34] odată cu temperatura, încât este imposibil să se găsească o regularitate în schimbarea lor cu o modificare a compoziției; pentru corpurile solide, totuși, pare să existe o lege destul de asemănătoare cu cea care guvernează capacitatea termică a corpurilor gazoase, deși la primele lucrul intern este foarte mare, în timp ce la cele din urmă este foarte mic. Modificarea muncii interne cu compoziția pare să fie în aceeași dependență în care munca externă depinde de compoziția și numărul de atomi. Dar munca interioară, după cum se poate aprecia a priori, depinde într-o măsură mai mare decât cea exterioară, cu excepția numărului de atomi: 1) de greutatea lor și 2) de distanță sau volum ** și, prin urmare, la solide nu ne putem aștepta. o astfel de

expresii simple și generale pentru capacitatea de căldură atomică, care există pentru corpurile gazoase.

Pentru a ne face o idee despre munca internă care are loc atunci când solidele sunt încălzite și pentru a vedea dependența acesteia de numărul, greutatea și distanța atomilor, presupunem că cantitatea de căldură consumată efectiv pentru încălzire este aceeași în solide ca și în cele gazoase. Apoi, diferența dintre capacitatea de căldură atomică și 2,4 va arăta cantitatea de muncă internă care are loc atunci când o cantitate atomică a unei substanțe este încălzită.

Tabelul de mai jos arată cu claritate dependența muncii interne atât de numărul de atomi, cât și de greutatea și distanța acestora. În acest tabel, prima coloană conține un parțial

* Deci, de exemplu, pentru alcool la 20°=0,505, la 80°=0,769. O astfel de variabilitate rapidă face posibilă utilizarea lichidelor pentru a găsi viteza de modificare a capacității termice în conformitate cu modificarea volumului. Aici, totuși, nu există nicio simplitate, desigur, deoarece o parte din căldură (lucrarea internă) în timpul încălzirii duce și la schimbarea stării atomilor din particulă, altfel fenomenele de descompunere nu ar avea loc în timpul încălzirii, în special fenomenele de disociere.

** Acest lucru este valabil și pentru că pentru aceeași substanță, capacitatea de căldură se modifică odată cu încălzirea.

formula și greutatea corespunzătoare acesteia; a doua coloană indică capacitatea termică * s - în principal conform definițiilor Regno (R) și Kopp (K); a treia coloană indică produsul ultimelor două mărimi, adică capacitatea termică parțială P s; al patrulea denotă numărul n de atomi din particulă; în al cincilea, d este greutatea specifică**; în al șaselea, volumul particulelor P : d; în al șaptelea, există numere care exprimă capacitatea de căldură atomică P · s : η.

Corpuri rigide P	SPsndP „dP sn
MgO =	400,2439 R9.823.6411.04.9
LiCl =	42.50.2821 R12.022.021.26.0
NaCl =	58.50.2140 R12.522.127.26.2
KOI =	74.60.1730 R12.922.037.36.4
CuO =	79.40.142 R11.326.212.85.6
ZnO =	81.20.1248 R10.125.614.55.0
ZnS =	= 97.20.1230 R12.024.024.36.0
CuGl =	= 98.90.1383 R13.723.528.06.8
KBr =	119.10.1132 R13.522.744.56.7
AgCl-	143.50.0911 R13.125.426.36.5
KJ =	166.10.0819 R13.623.0654.36.8
HgO =	2160,0518 R11,2211,118,45,6
PbO =	2230.0512 R11.429.324.05.7
HgS =	2320,0512 K11,928,128,55,9

AgJ -   2350.0616 R14.525.343.87.2
HgCl -   235.50.0521 R12.327.033.66.1
PbS*** =   2390.0509 R12.227.232.06.1
nu= 180.474 R8.530.91819.62.8
SiO2 =   600,1913 R11,532,6522,63,8

* Numerele din această coloană sunt preluate în principal din articolul lui Kopp (Ann. d. Chemie u. Pharmacie, III, Supplementband, pp. 290 și urm.), care adună observații din ce în ce mai precise ale capacității termice a solidelor.

** Numerele pentru greutăți specifice sunt împrumutate în principal din lucrarea mea „Volume specifice”.

*** Compușii cu doi atomi într-o particulă mai clar decât toți ceilalți arată dependența capacității parțiale de căldură de distanța atomilor:

Solide P   s 0,159 KP.s 13,8n 3d 4,8P d 18,1P sn 4,6
MnO2 =   87
SnO2 =   1500.0993 R14.036.822.04.7
Cu2O =   142.80.111 K15.935.725.05.3
CaF2 =   780,2149 R16,833,1824,55,6
GaGl2 =   1110,1642 R18,232,250,56,1
BaC12 =   2080,0896 R18,633,756,26,2
PbGl2 =   2780,0664 R18,535,848,06,2
HgGl2 =   2710,0689 R18,735,1452,76,2
HgJ2 –   4540,0420 R19,136,273,26,4
PbJ2 =   4610,0427 R19,736,3872,26,6
B2O3 =   69,80,2374 K16,651,8338,13,3
A12O3 =   102,80,2173 R22,353,926,44,5
Fe2O3 =   1600,1670 R26,755,2530,55,3
[36] Bi2O3 =   4680,0605 R28,359,052,05,7
Sb2O3 =   3400,0840 R28,654,772,35,7
MgH2O2 =   580,312 K18,152,3425,13,6
GoSi03 =   1160.178 K20.752.841.44.1
GaCO3 =   1000,2086 R20,952,736,74,2
SrCO3® =   147.60.1448 R21.453.640.94.3
BaCO3 =   1970.1104 R21.754.345.84.3
PbCO3 =   2670,0791 K21.156.4441.54.2

rangă P · s corespunde celui mai mic -g-. Această dependență poate fi foarte strâns exprimată prin formulă

zl-r-

P s \u003d 2 kCh-aj / -g-,

unde k este capacitatea termică reală a atomului, a este un coeficient constant

I/-J este distanța centrelor particulelor. Luând k \u003d 2,4, obținem aproximativ \u003d 2,46. Dar o astfel de expresie nu este aplicabilă compușilor cu un număr mare de atomi într-o particulă.

Solide P	sP	sndP dP sn
KNO3= 101.1	0.2312	K23.552.1047.94.7
AgNO3=170	0,1435	K24.454.3439.04.9
KSYU3 =122,6	0,194	K23.852.3552.24.7
HgC2# = 252	0,100	K25.253.7766.85.0
NH4C1 = 53,5	0,373	K20.061.5235.83.3
Na2CO3=106	0,2728	R28,962,4742,94,8
SiZrO4 = 181,6	0,1456	R26,464,4540,8*4,4
CaSO4 = 136	0,178	K24,262,9446,24,0
BaSO4 = 233	0,108	K25,264,4552,94,2
KC1O4 = 136,8	0,190	K26,362,5454,64,4
KMnO4 = 158,1	0,179	K28,362,7158,34,7
PbCrO4 = 323,2	0,090	K29,065,9554,54,8
MgAl2O4=142,8	0,194	K27,773,5243,44,0
Na2SO4 = 142	0,2312	R32,872,654,64,5
K2S2O3 = 192,2	0,197	P37,572,59735,3
N2H4O3 = 80	0,455	K36,491,72474,0
BaN2O6 = 261	0,1523	R39,893,18834,4
BaCl22H2O=224	0,171	K41,793,05804,6
K2PtCl6 = 488,6	0,113	K55,293,591366,1
Na3AlF6 = 210,4	0,238	K50,1102,96715,0
BaCl2OeH2O=322	0,157	K56,6123,051054,2
CaSO42H2O=172	0,259	K44,6122,33743,7
AlKSi3O8 = 276,5	0,183	K51,0132,601073,2
C4H6O4 = 118	0,313	K36,9141,53772,6
N2H8SO4 = 132	0,350	K46,2151,72773,1
C10H8 = 128	0,309	Ail.39,6181,051222,2
CaCl26H2O = 219	0,345	Pers.75,6211,611363,3
MgSO47H2O = 246	0,312	K89,1271,681463,3
ZdSO47H2O = 287	0,347	K99,7272,001443,6
MgK2S2O86H2O = 402	0,264	K106.2312.051963.4
KA1S2O812H2O=4745	0,371	K176.1481.752713.7
C12H22OU = 342	0,301	K102,91 451,60' 2142,3

Cifrele din acest tabel conduc la următoarele concluzii:

1) capacitatea de căldură atomică a solidelor, precum și a gazelor, este clar

se modifică odată cu numărul de atomi, și anume, în așa fel încât pe măsură ce numărul de atomi crește, capacitatea de căldură atomică și, prin urmare, munca internă (referită la un atom, adică -2,4), scade

se clătină. Pentru astfel de corpuri complexe, care conțin 2 sau 3 atomi în particule, capacitatea de căldură atomică este de aproximativ 6, în timp ce pentru substanțele care conțin mulți atomi în particule, se apropie de capacitatea de căldură reală a atomului, adică la o valoare de 2.4 și uneori chiar devine mai mică decât aceasta (ca și în cazul gazelor), ceea ce indică, probabil, că munca internă în corpurile complexe devine uneori negativă, adică atunci când corpurile complexe sunt încălzite, deplasările interne pot servi la dezvoltarea și nu la absorbtie de caldura*.

2) Cu un număr egal de atomi într-o particulă, capacitatea de căldură atomică nu reprezintă totuși o valoare constantă, așa cum se remarcă pentru gaze. O astfel de schimbare pare să depindă în principal de influența greutății particulelor sau a greutății atomilor și a distanțelor acestora. Acest lucru este deosebit de clar pentru gheață, a cărei capacitate de căldură atomică depășește cu greu capacitatea de căldură atomică adevărată, deși nu există niciun motiv pentru a admite un număr mare de atomi în compoziția particulei sale. Pentru alte corpuri complexe care conțin 3 atomi pe particulă, capacitatea atomică de căldură este de aproximativ 6, pentru gheață este de aproximativ 3. Dacă acordăm atenție diferenței mari care există între greutatea unei particule de gheață și a altor corpuri care conțin, asemenea acesteia , 3 atomi și comparați volumele (coloana a 6-a) ale particulelor de gheață și ale altor corpuri cu trei atomi, apoi dependența capacității de căldură atomică de greutatea și distanța atomilor devine evidentă cu un număr egal de atomi. Dintre toate corpurile cu trei atomi menționate în tabel, cea mai mică greutate parțială și

* Acest lucru este similar cu faptul că atunci când solidele sunt încălzite, uneori apare compresia, dar are loc expansiunea.

cel mai mic volum aparține gheții; apoi urmează silice, peroxid de mangan, SnO_2, Cu_2O, CaF_2, care au un câine parțial mai mic și o distanță mai mică de atomi decât toate celelalte corpuri din acest grup; iar capacitatea lor termică a atomului se dovedește a fi mai mică decât pentru restul. Același lucru se repetă și pentru alte cazuri.

3) Cea mai mare capacitate de căldură atomică corespunde astfel [38] substanțelor a căror greutate și volum parțial sunt mari și care conțin un număr mic de atomi în particule. Pentru astfel de corpuri, observăm că cea mai mare valoare a capacității de căldură atomică este 6,8. Cea mai mică valoare a capacității termice atomice corespunde substanțelor de compoziție complexă și, în plus, de greutate parțială mică și cu o distanță mică de atomi. Cea mai mică valoare a capacității termice atomice, după toate probabilitățile, corespunde capacității termice reale a atomului, adică aproape de 2,4.

4) Valoarea capacității de căldură atomică este cu cât este mai mică, cu cât atomii sunt mai ușori, cu atât distanța dintre ei este mai mică și numărul acestora în particule este mai mare. În cele mai complexe corpuri, în special în așa-numitele corpuri organice, capacitatea termică în stare solidă, după toate probabilitățile, va fi foarte apropiată de capacitatea termică în starea de vapori, adică lucrul intern în astfel de solide este egal. la sau depășește doar puțin munca externă care apare atunci când vaporii încălziți. Acest lucru ne explică parțial, poate, faptul că, deși capacitatea termică a apei în stare lichidă diferă semnificativ de capacitatea termică în stare de vapori, capacitatea sa de căldură în stare solidă diferă puțin de capacitatea termică în stare gazoasă.

Astfel, mi se pare posibil să stabilesc următoarele 3 reguli pentru capacitatea termică a solidelor:

Capacitatea termică atomică a solidelor variază de la 7 la 2. Cu cât este mai mică, cu atât este mai mare numărul de atomi incluși în particulă. Cu cât este mai mică, cu atât greutatea și volumul particulei sunt mai mici.

Aceste prevederi rezultă din ipoteza că cantitățile de căldură consumate pentru a încălzi efectiv atomii (adevărata capacitate termică a atomilor) sunt constante atât pentru gaze, cât și pentru

corpuri solide și pentru diverse corpuri simple, care este o modificare a legii Dulong și Petit.

Presupunând aceste concluzii, este ușor de explicat și de derivat atât legea lui Neumann, cât și regulile practice ale lui Kopp, care nu necesită o dezvoltare ulterioară, iar acum mă voi concentra pe aplicarea legilor de mai sus la capacitatea termică a așa-numitelor corpuri simple.

Toate corpurile simple pot fi împărțite în 3 grupuri principale în ceea ce privește compoziția lor parțială. În unele, particula co[39] constă din 1 atom; aceasta include, fără îndoială, mercurul și cadmiul, iar majoritatea metalelor, judecând după analogia proprietăților lor cu metalele numite, aparțin probabil aceluiași gen de elemente.

Al doilea grup de elemente sunt cele care conțin 2 atomi pe particulă, cum ar fi hidrogenul, oxigenul și azotul. Aceasta include brom, iod și, probabil, unele dintre celelalte corpuri simple solide. Acest grup de elemente corespunde pe deplin corpurilor complexe care conțin 2 atomi într-o particulă și, prin urmare, elementele aparținând acestor 2 grupe ar trebui, judecând după legea anterioară, să reprezinte cea mai mare „capacitate de căldură atomică, așa cum se observă de fapt. Legea lui Dulong și Pti. (referit la capacitatea termică observată) se aplică, prin urmare, la majoritatea solidelor deoarece majoritatea au o

compoziție parțială simplă, adică pentru ele n = i sau 2. că, indiferent de greutatea unei particule dintr-un corp simplu, aceasta este egal cu de n ori greutatea atomică și deoarece pentru a găsi capacitatea de căldură atomică este necesar să se împartă greutatea particulei la n, în loc de acest coeficient putem lua direct greutatea atomului. majoritatea metalelor conțin probabil un atom în particula lor.

* Aceste numere sunt peste tot și, prin urmare, nu le dăm. Setul complet este în Kopp, Ann. Ch. Pharm., III, Supplementband, p. 290.

Al treilea grup de corpuri simple solide constă din cei pentru care numărul de atomi dintr-o particulă este mare. Pentru ei, așa cum trebuie, judecând după validitatea pe care am observat-o, capacitatea atomică de căldură este mai mică decât la elementele anterioare, ceea ce explică abaterea de la legea Dulong și Petit care se observă pentru aceste corpuri. Dintre acestea, fosfor - 5,5 pentru alb, 5,3 pentru roșu și arsen (6,1) conțin cel puțin 4 atomi *, sulf (5,2) și seleniu (5,9) - 6 atomi per particulă și, dacă cineva poate fi surprins, uitându-ne la lor capacitatea de căldură atomică, atunci [40] nu este în niciun caz că este mică în comparație cu capacitatea de căldură atomică a altor corpuri simple, dar poate că valoarea sa este mai mare decât pentru corpurile complexe care conțin același număr de atomi și particule ușor diferite. în greutate din corpurile numite.

Dacă pentru sulf și seleniu explicația de mai sus se dovedește a fi de netăgăduit, atunci pentru siliciu (capacitate de căldură atomică de la 3,8 la 5,0 pentru diferite modificări ale R, K), bor (de la 2,4 la .2,8 R, K) și carbon (diamant 1,76 R, grafit 2,4 R, cărbune 2,9 R) pot exista încă îndoieli cu privire la validitatea acestuia, deoarece nu cunoaștem nici densitatea vaporilor acestor substanțe, nici reacțiile în care intră aceste substanțe la temperaturi mai scăzute, ceea ce nu face posibilă. să judece cu acuratețe greutatea lor parțială, adică numărul de atomi conținuti în particulele lor. Cu toate acestea, cu greu un singur chimist se va îndoi că carbonul în toate modificările sale este o particulă foarte complexă, dacă acordăm atenție multor fapte binecunoscute legate de aceste corpuri simple. Suntem convinși de acest lucru prin multe considerente și voi da trei dintre ele, care se aplică carbonului și, prin analogie, sunt valabile și pentru bor și siliciu.

În primul rând, carbonul în toate modificările sale este o substanță nevolatilă în sensul obișnuit. Cu toate acestea, între simplu

* Fosforul roșu este probabil mai complex decât albul, iar capacitatea de căldură a atomului său este mai mică.

cunoaștem multe substanțe volatile și gazoase prin dinții; cele mai simple chiar toate sunt gaze. Dacă o particulă de carbon conține doi atomi, așa cum, de exemplu, o particulă de azot conține doi dintre atomii săi, atunci monoxidul de carbon CO și dioxidul de carbon CO_2 ar reprezenta exact același raport față de C_2, deoarece oxidul de azot NO și anhidrida de azot NO_2 se referă la azot. N. Acest paralelism este confirmat de faptul că CO și NO sunt gaze care nu se condensează într-un lichid, ocupând volume egale, în timp ce CO_2 și NO_2 sunt gaze care se condensează într-un lichid și ocupă, de asemenea, volume egale în stare de vapori. De aici trebuie concluzionat că și C_2 trebuie să fie un gaz, ca N_2. Vedem același lucru când comparăm SO_2 și CO_2, SH_2, atât de similare între ele, și proprietățile probabile ale metilenului necunoscut CH_2, $(C_2H_5)_2S$, fierbinte la 90 °, cu hidrocarbura (C_2H_5) 2C \u003d C_5H_{10}, fierbere la aproximativ 30 °, etc compuși, unde C, înlocuind S, dă un corp care este mai volatil, mai greu de condensat. Toate acestea nu pot fi înțelese [41] dacă se presupune că C_2 sau chiar C_6 este conținut într-o particule de cărbune, dar este ușor de înțeles dacă se presupune că modificările carbonului au o particulă mai complexă. Cărbunele pe care îl știm este o modificare polimerică a C_2, adică Cu, la fel cum sulful obișnuit SG este un polimer al sulfului superior S_2, care există numai la temperaturi peste 800 °. La o anumită temperatură, este probabil ca și cărbunele să treacă într-o modificare gazoasă, dar această temperatură trebuie să fie extrem de ridicată. S_6 intră în S_2 nu numai cu o încălzire, ci și în momentul conectării cu hidrogen, carbon, oxigen și altele. Același lucru este, după toate probabilitățile, tranziția carbonului de la C" la C_2. La fel ca și în hidrogenul sinerodic și în compușii etil și cianosi similari, se poate presupune aceeași grupare ca și în sinorodul gazos, dar nu există niciun motiv. pentru a recunoaște conținutul de paracianogen solid, deși acesta din urmă este obținut prin descompunerea compușilor sinerodici și poate fi transformat în ei, la fel cum ar trebui recunoscut carbonul gazos C_2, și nu carbonul C\, în compușii de carbon volatil, deși acesta din urmă se obține din acești compuși și pot trece în ei.

A doua dovadă; Complexitatea particulelor de cărbune și grafit a fost dată de studiile lui Brody și Vertelo, care au obținut din acestea compuși foarte complecși, precum acizii ulmic și grafitic.

A treia dovadă a complexității probabile a particulei de carbon liber este, în opinia mea, și mai convingătoare. Mă bazez pe relația clară care există între compușii de hidrogen ai unui element dat și numărul de atomi conținuți în particulele sale în stare liberă. Clorul în stare liberă este C12, compusul său de hidrogen este HG1, iar acizii corespunzători sunt HClO, $HClO_3$, HNO_4. Oxigenul în stare liberă este cunoscut sub numele de oxigen obișnuit O_2 și ca ozon O_3. Doi compuși îi corespund: apă H_2O și peroxid de hidrogen H_2O_2. Ambele substanțe

reprezintă modificări ale oxigenului cu înlocuirea unei părți de oxigen cu două părți de hidrogen H_2. Asemănarea reacției dintre peroxidul de hidrogen și ozon este o confirmare clară a acestui lucru. Sulful este cunoscut în starea S_2 și Sti; după toate probabilitățile, există și o stare de tranziție S_4, deși studiul Saint-Clair-Deville nu oferă fapte care să susțină acest lucru. Compușii hidrogenului[42] cu sulf sunt: hidrogen sulfurat H_2S și hidrogen polisulfurat, cel mai probabil reprezentând compoziția H_2S_3 și H_2S_5. Cercetările lui Hoffmann asupra compusului cristalin al hidrogenului polisulfuric cu stricnina justifică această opinie, precum și faptul că metalele polisulfurice K_2S_3, K_2S_5, BaS_3 și BaS_5, care conțin 3 sau 5 unități de sulf, dau hidrogen polisulfuric. Acizii corespunzători sulfului servesc din nou pentru a confirma acest lucru, deoarece reprezintă compoziția: acid sulfuric H_2SO_4, H2S3OG tritionic și $H_2S_5O_6$ pentationic. § Confirmarea acestei opinii este si faptul ca printre acizii tionici nu exista astfel de acizi care sa contina mai mult de 5 cote de sulf, la fel ca in randul acizilor clornici nu exista astfel de care sa contina mai mult de 1 cota de clor. La fel și metalele polisulfuroase. Cele mai înalte grade ale conexiunii lor cu sulful conțin 5 părți de rera. Deci, pentru bariu, sunt cunoscute BaO și BaO_2, corespunzătoare O_2, O_3, precum și BaS, BaS_3 și BaS_5,

corespunzătoare lui S_2, S_4 și S_6. Particula de fosfor conține P_4; probabil că există o modificare care include P_2 și corespunde stării în care se află azotul N_2. Hidrogen fosfor gazos și lichid corespund acestor modificări ale fosforului deoarece au compoziția PH_3 și P_2H_2, care pot fi produse din P_4 prin înlocuirea fosforului cu hidrogen. Inflamabilitatea hidrogenului fosfor lichid* servește într-o oarecare măsură drept confirmare a validității comparației de mai sus. Deci, există o relație între compoziția compușilor de hidrogen ai unui element dat și compoziția sa parțială în stare liberă; în consecință, din compușii cu hidrogen se poate judeca într-o oarecare măsură despre posibilele modificări ale unei particule dintr-un corp simplu*. Deoarece carbonul formează nu numai cei mai simpli compuși de hidrogen CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, ci și C”H27P mult mai complex, ar trebui să presupunem că carbonul poate apărea într-o mare varietate de modificări G2, G4, C6. . . C". Se poate presupune, în plus, că, în modificările sale obișnuite, carbonul conține mulți atomi în particulă, deoarece în această formă se obține cel mai ușor din compuși complecși de carbon, în timp ce compușii săi simpli eliberează cu greu carbon și se disting prin relativ putere mare.

[43] Deci, carbonul (și, în consecință, borul și siliciul) în modificările sale este o particulă foarte complexă și, prin urmare, capacitatea sa de căldură atomică ar trebui să se apropie de capacitatea de căldură atomică a celor mai complexe corpuri; de fapt, este chiar mai mică decât capacitatea termică a majorității corpurilor complexe cunoscute, deoarece distanța și greutatea atomului de carbon nu sunt mari. Capacitatea termică atomică a carbonului se apropie de cea a celor mai complexe corpuri care conțin carbon, hidrogen și

oxigen, deoarece acestea din urmă au și, în comparație cu numărul de atomi, o greutate parțială nesemnificativă și un volum mic, precum cărbunele, grafitul și diamantul.

Prin urmare, toate excepțiile cunoscute până acum de la legea Du-long și Petit pentru corpurile simple se explică prin compoziția lor parțială și proprietățile lor. Prin urmare, capacitatea scăzută de căldură atomică a carbonului

ar trebui să ne servească doar ca o nouă confirmare a complexității compoziției parțiale a diamantului, grafitului și cărbunelui și se dovedește că cărbunele este probabil mai puțin complex în compoziția sa parțială decât grafitul, iar diamantul este probabil cea mai complexă modificare polimerică a carbon, la fel cum fosforul roșu este mai complex decât galbenul.

Din cea precedentă se pot trage următoarele concluzii:

1) Este foarte probabil ca adevărata capacitate de căldură (adică, cantitatea de căldură consumată efectiv pentru încălzire) a atomilor eterogene să fie aceeași (legea Dulong și Petit).

2) Dar odată cu încălzirea se efectuează lucrări interne (în principal pentru solide) și externe (mai ales mari pentru corpurile gazoase), consumând mai puțină căldură per atom, cu atât mai mulți atomi intră în particule*; prin urmare, capacitatea termică atomică observată (^^) pentru solide, ca [44] și pentru gaze, cu cât se apropie mai mult de adevăratul (2.4), cu atât mai complexă (u mai mare) compoziția parțială a substanței **.

* Este ca și cum această muncă este cheltuită doar pe o parte a atomilor îndepărtați de centrul particulei. Atomii din apropierea centrului nu participă la el sau participă puțin. Această ipoteză explică de ce, la o distanță mică de atomi, munca internă este mică (corpul este puternic), precum și faptul că, cu o compoziție complexă, încălzirea duce la separarea unei părți a atomilor, la distrugere. a unui corp complex. Este posibil într-un mod similar să ajungem la o înțelegere a cauzei eliberării așa-numitei ape de cristalizare etc.?

** Această a doua aproximare confirmă și explică legea lui Dulong și în același timp face posibilă ghidarea mai precisă a capacității termice a corpurilor complexe în determinarea greutății și numărului de atomi. Pentru a confirma validitatea considerațiilor de mai sus, ar fi cel mai interesant, pe de o parte, să se determine capacitatea termică în starea de vapori a unor substanțe precum mercurul, care conține 1 atom în particulele sale (conform formulei III c \u003d 0,029), și pentru a determina capacitatea termică a vaporilor (departe de punctul de fierbere} compuși organici complecși, cum ar fi esterii, naftalina etc. Pe de altă parte, ar fi, de asemenea, foarte interesant să se determine capacitatea termică a mai multor corpuri polimerice în stare solidă,

sau cel puțin într-o stare fizică, de exemplu, deși carbon lichid Ar trebui să scadă odată cu creșterea complexității compoziției, dar să scadă

3) Capacitatea termică a solidelor, sau, mai precis, munca internă în ele, depinde nu numai de numărul de atomi, ci și de greutatea și distanța acestora, în plus, în așa fel încât, odată cu creșterea greutății și a distanței. , munca interna, si deci capacitatea termica, creste *.

4) În consecință, nu există niciun motiv să credem că capacitatea termică depinde de natura atomilor, ci doar de greutatea, numărul și distanța acestora **.

5) Astfel, capacitatea termică a particulei Ps în toate stările [45] ale corpurilor este egală cu suma: n-2,4 (primul termen descoperit de Dulong, numărul 2,4 aproximativ) o măsură cubică a unei substanțe (acest termen este mic pentru solide, semnificativ pentru gaze) -¡· + lucrul intern al unei particule, care este o funcție complexă a lui n (numărul de atomi dintr-o particulă), P (greutatea particulei) și d (densitatea, de care depinde pe distanța atomilor). Acest ultim membru al subiectelor

R

mai semnificativ decât n mai mic şi decât P şi? Mai mult ***.

___________ d shenpe nu ar trebui să fie rapid, deoarece, deși numărul de atomi din particulă crește, dar și greutatea și distanța atomilor cresc.

* Dependența capacității termice de distanță este, fără îndoială, evidentă și din faptul că, după cum se știe, capacitatea termică a unui corp dat crește odată cu încălzirea, iar distanța crește și ea.

** Kopp consideră că capacitatea termică a carbonului în stare liberă și combinată ar trebui să ia = 1,8, deoarece atomii acestui corp sunt mai simpli decât atomii altor corpuri simple. Ni se pare suficient să explicăm acest lucru acceptând: 1) că lucrul intern în carbon și în compușii carbonați este mai mic decât în cei metalici, deoarece 2) greutatea atomului este mică, 3) distanța atomilor este mică. , și 4) în plus, deoarece substanțele carbonice în sine cărbunele sunt mai complexe decât majoritatea celorlalți compuși în ceea ce privește numărul de atomi incluși în particule. Dacă greutatea unui atom de litiu este mai mică decât carbonul, dar distanța atomilor săi este mai mare decât cea a carbonului .. În ceea ce privește influența așa-numitei structuri a compușilor chimici asupra capacității lor termice, aceasta nu poate fi mare, judecând prin exemplele binecunoscute, dar nu cred că pot nega influența acestuia. ·

*** Valabilitatea acesteia poate fi extrasă din exemplele din tabelul de mai sus, dovedind: 1) că pentru n și P egali, capacitatea termică a particulei Ps crește cu creșterea P/d, 2) pentru n și P egali. /d cu creșterea P și 3) pentru P și P/d egal, coeficientul Ps/η crește cu descreșterea n. Dacă comparăm două corpuri cu un număr egal de atomi (?), dar nu aceeași greutate și distanță a atomilor, atunci întotdeauna cu o creștere a P și P/d, crește și Ps.

6) Deoarece nu cunoaștem cu exactitate numărul de atomi incluși în particula majorității sărurilor și oxizilor, pentru care s-a observat predominant capacitatea de căldură *, atunci nu este posibil să se deducă dependența exactă a muncii interne de greutate. și distanța atomilor, dar cu timpul, când numărul de observații asupra capacității termice a corpurilor complexe bine-cunoscute va crește, aceste numere vor face probabil posibilă aprecierea numărului de atomi, adică starea polimerică în care mineralul substanțele se găsesc în condiții obișnuite de temperatură.

Scopul principal al acestui articol este o generalizare a legii lui Dulong, o explicație a abaterilor observate de la aceasta. Orice altceva servește doar acestui scop principal și, prin urmare, consider că concluzia cea mai importantă este dovada complexității unei particule de carbon în stare liberă, care, din câte știu, a scăpat de atenția chimiștilor. După părerea mea, o particulă de carbon în stare liberă este mai complexă decât o particulă din toate celelalte corpuri simple cunoscute nouă. Cred că acest lucru se datorează anumitor [46] caracteristici ale compușilor organici ** și că acest lucru explică într-o oarecare măsură marea dificultate în transformarea cărbunelui în alți compuși și temperatura ridicată necesară pentru aceasta, așa cum s-a observat pentru alți polimeri complecși. Când cărbunele reacționează, o parte din căldură este irosită în separarea atomilor săi, iar formarea lui trebuie să fie însoțită de eliberarea de căldură. În studiile termochimice, acest lucru trebuie luat în considerare.

(ZhrKho, T. II, ep. 2, 1870, p. 28-46)

f * Deci, de exemplu, în alaun se pot lua Al, Al_2 și poate chiar mai mulți atomi de aluminiu.

** Prin urmare, analogii compușilor organici pot fi de așteptat mai probabil pentru siliciu, bor și sulf decât pentru orice alte corpuri simple. Analogii de siliciu au devenit deja cunoscuți, borul ar trebui să aștepte. BN și SN sunt, în opinia mea, cei mai buni analogi ai paracyanului. Mă refer la încercări de a obține compuși cian reali în care carbonul este înlocuit cu sulf, presupunând să iasă din clorură de sulf, acidul sulfuros hidrogen al lui Schutzenberger SH_2O_2 (un analog al acidului formic și, ca acesta, monobazic) și din acidul sulfuros ca analog al acid carbonic. Mi se pare că amidele și nitrilii acidului sulfuros vor da compuși azoto-sulfurosi analogi cu cianurile.

Adăugiri

Extras din rezumatul „Despre calculul capacității termice a compușilor chimici”

[200] După cum se știe, capacitățile termice atomice ale elementelor gazoase (aici, ca și în altă parte, la presiune constantă) = 3,4, iar capacitățile termice atomice ale elementelor solide = 6,4, totuși, există adesea abateri care l-au forțat pe Kopp (Ann Ch Pharm. Suppl., 3, 336) pentru a nega universalitatea legii lui Dulong și Petit. Pe de altă parte, adepții teoriei mecanice a căldurii (Hearn, E. Schmidt, Dupre, Buff, Badeker) au ajuns la concluzia despre numărul de atomi din compușii chimici, care contrazic complet datele chimice. În continuare voi arăta că, cu o definiție mai precisă a moleculei, abaterile de la legea Dulong și Petit dispar. . .

[203] Capacitățile termice atomice ale solidelor variază de la 7 la 2. Ele scad odată cu creșterea numărului de atomi dintr-o moleculă și cu scăderea greutății și volumului moleculei.

Dacă interpretăm legea lui Dulong și Petit în sensul că adevăratele capacități de căldură atomică ale elementelor (adică, cantitatea de căldură care servește doar la creșterea temperaturii) sunt egale pentru toate elementele, atunci obținem nu numai legea Neumann. , dar și regula Kopp.

Unele elemente conțin în moleculă un singur atom (Hg, Cd. . .), altele două (H_2, O_2, J_2. . .). Astfel de elemente trebuie să aibă, de asemenea, cea mai mare capacitate de căldură atomică, ceea ce este de fapt confirmat de experiență (cf. Corr., Ann. Ch. Pharm. Suppl., 7, 290).

Prin urmare, legea lui Dulong și Petit (ținând cont de capacitățile termice atomice observate) este potrivită în majoritatea cazurilor, deoarece moleculele elementelor sunt cel mai adesea construite simplu (n = 1 sau = 2).

Dar există și elemente în care numărul de atomi din moleculă este mare. Astfel de elemente vor avea o capacitate termică mai mică și, prin urmare, vor prezenta o abatere de la legea Dulong și Petit. Pentru alb phos[2H] handicap - ^ - = 5,5, iar pentru roșu (mai complex) = 5,3. Pentru As=6,l. Se știe că P și As conțin cel puțin 4 atomi pe moleculă. Pentru S = 5,2 și Se = 5,9, în moleculă pot fi luați 6 atomi și, prin urmare, venim succesiv

ajungem la concluzia că Si = 3,8 - 5; B \u003d 2,4 - 2,8; la C = 1,76 (diamant) - 2,9 (cărbune), moleculele trebuie construite și mai complicat.

Greutatea moleculară mare a carbonului corespunde în primul rând nevolatilității sale. Dar CO și CO_2 sunt gaze, la fel ca NO și NO_2 și, prin urmare, poate exista C_2 gazos, ca N_2. Dacă comparăm SO_2 cu CO_2, H_2S cu CH_2 (?), $(C_2H_6)_2S$ cu C_5H_{10}, vom vedea că intrarea lui C în locul lui S duce la faptul că molecula devine mai volatilă și mai puțin legată. Carbonul obișnuit este C_n și numai la temperaturi extrem de ridicate se transformă în C_2. Dar ca și sulful (Se) în momentele de legătură cu O, H. . . trece în S_2 și, de asemenea, în condiții identice trece în C_2. Deși cărbunele obișnuit (Xia) poate fi obținut din compuși volatili de carbon, există, totuși, puține sugestii privind prezența C_p în acest compus, precum și recunoașterea paracianinei în compușii cu cianură, pe care aceste corpuri eliberează atunci când sunt încălzite. Să ne amintim în continuare formarea corpurilor humici (Vertelo) și a acidului grafitic (Brodi) din cărbune.

În fine, dacă luăm în considerare acizii clor, observăm că aceștia nu conțin mai mult de un atom de clor pe moleculă; oxigenul există sub formă de O_2 și O_3 și formează H_2O și, respectiv, H_2O_2, adică ozon în care O este înlocuit cu H_2. Sulful - Se, și în consecință dă sulfuri și acizi sulfurați, care conțin până la 5S în moleculă (pentasulfură de bariu, acid pentationic), dar nu mai mult. P_2H_2 îl putem considera ca P_4, în care P_2 sunt înlocuiți cu H_2. Aceste fapte, dintre care multe pot fi citate, indică faptul că există o anumită relație între compușii cu hidrogen ai unui element și molecula sa în sine în stare liberă. Datorita faptului ca se obtin doar hidrocarburi CH_4, C_2H_4. . . CHN^, apoi carbon, precum și O, S, P, As. . ., poate apărea sub forma diferitelor modificări ale Sp C_2. . . Xia.

Se știe că cei mai bogați compuși organici în carbon sunt cei mai ușor de produs cărbune obișnuit (Xia). În consecință, capacitatea scăzută de căldură a carbonului dovedește doar complexitatea moleculei sale.

Raționamentul de mai sus poate fi redus la următoarele concluzii:

1) Capacitatea reală de căldură (adică căldura necesară doar pentru a crește temperatura) este aceeași pentru toate elementele.

2) Când un corp este încălzit, pe lângă lucrul intern (în special pentru solide) și lucrul extern (în special pentru gaze), care necesită mai puțină căldură per atom, cu atât mai mulți atomi în moleculă. Acest lucru poate fi explicat probabil prin faptul că numai atomii care se află mai departe de centrul moleculei iau parte la ea. Apoi devine clar că la distanțe mici între atomi, munca internă este mică (corpurile

sunt stabile) și că atunci când moleculele complexe sunt încălzite, acestea se dezintegrează (de exemplu, eliberarea de apă cristalină).

3) Capacitatea termică, sau mai degrabă munca internă a elementelor, depinde de numărul de atomi, greutatea lor și distanța lor, astfel încât crește corespunzător cu creșterea greutății și a distanțelor atomilor. Acest lucru este confirmat și de faptul binecunoscut că capacitatea termică crește odată cu creșterea temperaturii. Prin urmare, capacitatea termică nu poate depinde de natura elementelor; deși nu se poate nega structura moleculei, influența datorată acesteia trebuie să fie foarte mică. Potrivit lui Kopp, capacitatea termică a carbonului este cea mai scăzută atunci când molecula este cea mai simplă.

Considerațiile mele duc la concluzia opusă.

[205] Capacitatea termică a particulei P*s este egală cu 2,4 n-\-lucrul extern al moleculei (în funcție de coeficientul de dilatare și de greutatea unei unități cubice de volum - {-lucrul intern (în funcție de n, P, d). Cel din urmă coeficient este cu atât mai mare, cu cât n este mai mic și cu atât P mai mare

Datorită faptului că numărul de atomi pentru majoritatea sărurilor și oxizilor este necunoscut, munca internă nu poate fi calculată cu precizie. Acest lucru va deveni posibil de îndată ce vor exista mai multe observații asupra capacităților termice specifice.

5) Carbonul în stare liberă are cea mai complexă moleculă dintre toate elementele. De aici inactivitatea carbonului liber, temperatura ridicată care este necesară pentru toate reacțiile eroJ.

țiuni. Dacă cărbunele reacționează, atunci căldura este absorbită pentru a-și slăbi atomii. Dacă carbonul este eliberat, atunci și căldura trebuie eliberată. Acest lucru trebuie luat în considerare în studiile termochimice.

Din cele de mai sus rezultă că corpurile similare cu compușii organici se vor găsi cel mai probabil printre derivații Si (Wohler, Friedel, Ladenburg), B și S, BN și SN, cei mai apropiați analogi ai paracianului. Pornind de la acidul Schützenterger $SH2O2$ (analog aceluiași acid formic monoatomic $CH2O2$), clorură de sulf sau SO_2, ar trebui să fie posibil să se pregătească compușii săi cianuri în care C este înlocuit cu S. În cele din urmă, considerațiile mele fac de dorit să se determine capacitățile termice. a unor astfel de elemente în stare gazoasă, molecula care constă dintr-un atom (Hg, Zn. . .). În plus, este de dorit să se determine capacitățile termice ale compușilor organici complecși (naftalină, diverse tipuri de eteri...) în stare de gaz perfect și, în final, compuși polimerici în stare solidă sau cel puțin în aceeași stare (hidrocarburi). $CuH2u$). În acest din urmă caz, capacitatea termică ar trebui să scadă odată cu creșterea moleculei,

dar numai treptat, deoarece nu numai numărul de atomi crește simultan, ci și greutatea moleculară și distanțele interatomice.

(„Zeitschrift für Chemie”, vol. VI, 1870, p. 200-205)

2m

DESPRE POLIMERIZAREA ÎN MINERALE

Primele judecăți despre greutatea particulelor de compuși chimici au fost făcute aproape independent de studiul densității vaporilor, pe baza relațiilor pur chimice ale corpurilor. Aceste informații au fost corectate, respectate și au primit sprijin ferm în aplicarea legii Avto-

Gadro, Ampère și Gerard. Dar nici acum această lege nu poate fi aplicată unui număr mare de substanțe care nu se transformă în vapori și, prin urmare, pentru aceste corpuri este inevitabil să se ghideze în determinarea greutății parțiale deocamdată doar de un set de substanțe chimice și fizice disponibile. informații despre aceste organisme. Această remarcă este de mare importanță atunci când luăm în considerare așa-numiții compuși minerali, dintre care majoritatea aparțin clasei substanțelor nevolatile, și mai ales când luăm în considerare sărurile, dintre care doar câteva sunt volatile. Acum, totuși, conceptul de particule nu se aplică deloc acestor substanțe, iar compoziția lor este exprimată aproape exclusiv prin formule echivalente, adică sărurile sunt comparate cu compuși volatili ai acelorași reziduuri acide, adică cu acizii înșiși sau cu esterii lor. Un sistem similar de comparare echivalentă a compoziției sărurilor cu eteri a fost realizat de Gerard cu deplinătate printr-un număr de compuși minerali, dar de atunci aceste formule echivalente au fost modificate pe baza unităților termice, în principal datorită insistenței lui Canizaro. . Dar, în același timp, totuși, compoziția compușilor minerali este de obicei exprimată prin cele mai simple sau empirice formule și nu li se aplică judecăți despre greutatea parțială acestor din urmă, iar între timp este evident că pentru judecățile despre natura oxizilor și sării- ca și corpurile, precum și multe substanțe similare, ar fi foarte important să avem măcar câteva informații despre greutatea lor parțială. Judecând după faptul că multe elemente devolatile formează oxizi nevolatili și compuși asemănătoare sărurilor, se poate presupune că majoritatea formulelor chimice utilizate în prezent trebuie mărite de câteva ori pentru a exprima greutatea parțială a acestor compuși. În unele cazuri, acest lucru este certificat cu pozitivitate. Deci, de exemplu, pentru fosfam Gladstone a dovedit prin determinarea densității vaporilor, iar Wichelgauz a confirmat că cea mai simplă formulă PNO ar trebui triplată.® Laurent, pentru a exprima diferențele care se văd în compoziția compușilor de siliciu, a permis existența multe modificări polimerice ale silicei. El a aplicat același concept la luarea în considerare a compușilor de tungsten^ și a soluției

el a considerat sarea metatungstic ca fiind o modificare polimerică a acidului tungstic obișnuit. O judecată similară a fost aplicată de Frémy în studiul său despre acidul metatinic, pe care îl consideră a fi un polimer al acidului stannic obișnuit. În studiile recente asupra compușilor nesaturați de fier, staniu și altele asemenea, astfel de formule dublate sau triplate, într-un cuvânt, au fost foarte des folosite formule polimerice ale corpurilor asemănătoare sărurilor și, de obicei, pornesc de la idei despre atomicitatea elementelor care intră și căutați să subordonați formulele compușilor nesaturați ideii artificiale a atomicității invariabile a elementelor, incluse în conexiune. Deci, în mod repetat, în ciuda determinărilor făcute ale densității vaporilor, s-a exprimat opinia că calomelul reprezintă o greutate parțială nu a $HgCl$, ci a Hg_2Cl_2. Recent, Win{clair?}® a aplicat considerații de acest fel la determinarea greutății unei particule de clorură de argint, pe care o consideră Ag_2Cl_2, considerând argintul un element diatomic, deși având o greutate atomică de 108, și nu 216, după cum a acceptat Genter. Astfel, există deja multe încercări de a stabili greutatea parțială a corpurilor asemănătoare sării, deși densitatea vaporilor lor rămâne necunoscută nouă. Aceste încercări, în opinia mea, sunt destul de legitime, deoarece conceptul de particule, care este puterea și caracteristica tendinței actuale în chimie, nu poate decât să fie aplicat unor astfel de substanțe care nu au fost încă transformate în vapori. În cele ce urmează, voi încerca să arăt necesitatea aplicării formulei polimerice la exprimarea compoziției silicei, dar mai întâi voi face câteva observații despre polimerizarea în sine, ghidându-mă de cunoștințele disponibile în acest sens despre volatilele. substanțe carbonice care formează proba pentru studiul tuturor celorlalți compuși chimici.

Hidrocarburile saturate CWH2W + 2 și toți produsele de substituție corespunzătoare C "X2" + 2 nu au capacitatea de a se combina sau de a polimeriza. Dacă unele dintre substanțele saturate sunt capabile să se combine cu apa de cristalizare, atunci aceasta

explicată pur şi simplu prin existenţa hidraţilor normali. Deci, de exemplu, acidul oxalic este un acid limitator, dar este capabil să se combine cu două părți de apă de cristalizare, deoarece corespunde hidrocarburii limitative C_2H_6, iar hidratul superior corespunzător acestuia trebuie să aibă compoziția $C_2(OH)_6$. Aceasta este compoziția acidului oxalic cristalin. Hidrații atât de mari, după cum știm din totalitatea informațiilor despre substanțele carbonice, nu pot exista într-un număr de derivați, deoarece 1 atom de carbon nu poate conține mai mult de 1 reziduu de apă, prin urmare doar $(OH)_2$ poate fi conținut pe C_2. Apoi, din câte știu, nu există un singur caz de încredere de

combinație a unei substanțe hidrocarburice limitatoare cu orice alte particule limitatoare, iar polimerizarea este combinația a două particule limitatoare identice, prin urmare, fenomenul de polimerizare este imposibil pentru limitarea compușilor de hidrocarburi, așa cum arată faptul însuși. Compușii nesaturați, dimpotrivă, au capacitatea de a ajunge prin compuși cu particule întregi (H_2, HG1, H_2O, Gl2, HJ, H_2SO_4 și așa mai departe) până la limita compușilor de carbon și, prin urmare, au tendința de a se combina între ele. , adică polimerizează. Deci, polimerizează și hidrocarburile care sunt omoloage etilenei CuH2? g și în special omologii ușori ai acetilenei CIN2”-2. Deci, acetilena în sine este convertită, după cum au arătat experimentele lui Vertelo, în benzen, C_6H_6, în stiren, C_8H_8, și în același mod, grupul de ulei de terebentină C_5H_8 este capabil de polimerizare pentru a da diverse modificări polimerice ale acestei substanțe: C_5H_8, $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ etc. Aldehidele, caracterizate prin capacitatea de a se combina cu H_2 (da alcool), cu O (da acid), sunt, de asemenea, capabile să se combine între ele, formând modificări polimerice, cunoscute atât în cel gras, cât și în cel gras. serie aromatica. În același mod, compușii sinerodici capabili să rețină H_2 sau H_4 (reacția Beketov și Mendius), sau H_2O, sau $2H_2O$ (se transformă în amide și săruri de amoniu), după cum știți, au și capacitatea de a polimeriza, ceea ce vedem o confirmare că nu numai în CN, C1, dar hbCNO, CNOH, C_2H_5CN și altele asemenea.

Într-un cuvânt, acele substanțe care sunt considerate nesaturate și au capacitatea de a se combina cu alte particule, au capacitatea de a se interconecta între ele, adică sunt capabile să se polimerizeze.

Pe baza acestor considerații, ar trebui să ne așteptăm ca compușii limitatori corespunzători altor elemente să fie tratați în același mod exact și ca în formele lor finale compușii să nu se poată combina și nici să polimerizeze. Dar, în realitate, o astfel de presupunere este complet nedreaptă, deoarece pentru un singur element, cu excepția carbonului, adevărata limită a compușilor este încă necunoscută. Cunoscând formula limitativă CX_4 pentru carbon, prin modificările sale omologice obținem conceptul tuturor formelor limitative ale compușilor carbonului CMX2I+2. Forma CX_4 este constantă pentru carbon, nu numai pentru compușii cu oxigen, ci și pentru compușii cu hidrogen, clor și alte elemente; nu avem o astfel de limită constantă pentru niciun alt element. Deci, pentru fosfor, limita compușilor cu hidrogen este compusul PX_3, iar pentru compușii care conțin clor, oxigen și alte elemente, este necesar să se permită forma PX_5. O serie de fenomene similare sunt cunoscute pentru toate celelalte elemente. Mai mult, conexiunea cu niciun element nu epuizează capacitatea de conectare; se știe că formele limitative precum SIGI4 au încă o capacitate clar dezvoltată de a se combina cu particulele altor corpuri, așa cum au arătat studiile lui Weber și multe altele. Prin urmare, în limitarea compușilor necarbonici, trebuie permisă și capacitatea de a forma noi compuși și, în consecință, capacitatea de polimerizare nu poate fi refuzată. În aplicarea acelor concepte care au fost dezvoltate în

studiul substanțelor carbonice, în aplicarea acestora la compuși ai altor elemente, în acest sens trebuie să fie foarte atent să nu se cadă într-o convergență nefirească, și din acest motiv, aplicarea atomului. conceptul de structură a substanțelor la toți compușii nu poate fi considerat la fel de consistent pe cât este consecvent în studiul cărbunelui

substanțe native^ Acest lucru se exprimă cel mai clar, în opinia mea, când comparăm compușii siliciului și carbonului, la care mă voi întoarce acum, deoarece siliciul este în toate privințele cel mai apropiat analog al carbonului și pentru el, mai mult decât pentru orice alt element. , ar trebui să aștepte o asemănare completă în combinațiile sale cu compușii de carbon. O asemenea similitudine există, așa cum arată o serie de investigații remarcabile făcute în acest sens de către Friedel și Ladenburg. Se știe că au reușit să obțină o serie de compuși de siliciu în care o parte din carbon este înlocuită cu siliciu. Dacă comparăm proprietățile compușilor studiați în prezent de siliciu și carbon, atunci se observă următoarea concluzie generală: cu aceeași compoziție, compușii de siliciu au un volum specific mai mare și un punct de fierbere mai mic decât compușii de carbon corespunzători. Pentru a confirma acest lucru, trebuie doar să priviți tabelul atașat, g

Aceeași relație corectă între proprietățile compușilor silicici și carbonați există și în sens chimic. Toți compușii de siliciu reprezintă mai multă energie și reacționează mai ușor decât compușii de carbon corespunzători. Astfel, clorura de carbon nu se schimbă cu apa, dar clorura de siliciu reacţionează imediat cu ea. Cloroformul de siliciu este exact același în ceea ce privește cloroformul de carbon; aceeași este relația dintre eteri, silex și Basset. Compușii de siliciu de mai sus sunt volatili, densitatea lor de vapori a fost determinată, iar formulele de mai sus reprezintă compoziția lor parțială, din care se poate observa că acești compuși de siliciu sunt într-adevăr compuși exact în același mod ca și compușii de carbon corespunzători. Prin urmare, regula de mai sus ar trebui formulată astfel: atunci când într-o particulă de materie carbonică un atom de carbon este înlocuit cu un atom de siliciu (nu știm încă înlocuirea mai multor atomi între ei), atunci se obține un compus care este ceva mai volatil și reprezintă un volum parțial ceva mai mare. Acest tip de relație este valabil chiar și atunci când se compară carbonul și siliciul în mod liber

stare, deoarece siliciul reprezintă un volum mai mare (11) al unui atom decât carbonul, al cărui volum atomic, chiar și sub formă de diamant, nu este mai mare de 6; iar pentru siliciu și carbon în stare liberă,

așa cum am încercat să dezvolt acest lucru în articolul „Despre capacitatea termică”, ® trebuie să permită o stare polimerică, adică în particulele lor, trebuie recunoscută combinația mai multor atomi.

Această corectitudine a raporturilor dintre compușii carbonați și de siliciu este justificată chiar și pentru compușii asemănătoare sărurilor formați din siliciu și carbon. Deci, de exemplu, sarea de siliciu-var sub formă de wollastonit $CaSiO_3$ are o greutate specifică de 2,8 și, prin urmare, volumul particulei este de 41,4, iar sarea de carbon-var $CaCO_3$ în stare de aragonit are un volum de {33,8} , iar în stare de calcar {36,7}. Prin urmare, aici înlocuirea carbonului cu siliciu duce la același rezultat de creștere a volumului ca în compușii volatili ai carbonului.

Dar acest paralelism este complet rupt atunci când trecem de la CO_2 la SiO_2: primul corp este un gaz, iar cel de-al doilea corp este atât greu de topit, cât și nevolatil. Judecând după faptul că înlocuirea a două unități de clor cu oxigen în majoritatea cazurilor fără rearanjarea particulei produce o scădere a volumului cu . . ., ar trebui să aștepte, judecând după volumul de clorură de carbon, ca volumul de CO_2 să fie =. . ., iar volumul de SiO_2 va fi = . . . ®. Pentru anhidrida carbonică acest lucru este justificat și știm că formulele CCI_4 și CO_2 sunt cu adevărat formule parțiale de clorură de carbon și anhidridă carbonică. Dar pentru silice, volumul este incomparabil mai mic decât cel calculat în acest fel; yun nu este doar mai puțin calculat, ci și mult mai puțin decât pentru anhidrida carbonică. Într-adevăr, densitatea a două modificări ale silicei, respectiv cuarț și opal = 2,6 și 2,2 și, prin urmare, în aceste stări, silice reprezintă un volum de 22 și 27, incomparabil mai mic decât volumul de CO_2, care = 44. Este adevărat. acea anhidridă carbonică la Aceasta este luată într-o stare care o deosebește semnificativ de starea de silice, dar se poate spune cu certitudine că volumul de anhidridă carbonică nu va fi egal cu volumul de anhidridă silicică la orice temperatură, deoarece odată

Diferența dintre volumele acestor anhidride similare este foarte mare, iar dacă la 0 ° anhidrida carbonică reprezintă un coeficient de expansiune semnificativ, așa cum au arătat definițiile lui Drion și Andreev, atunci nu rezultă din aceasta că această expansiune este întotdeauna foarte semnificativă. pentru anhidridă carbonică; expansiunea lui * este determinată la temperaturi mai mari decât punctul de fierbere și chiar aproape de punctul de fierbere absolut, iar la aceste temperaturi, după cum au arătat cercetările mele, chiar și corpuri precum alcoolul, apa și eterul reprezintă un coeficient semnificativ de expansiunea, deși la temperaturi obișnuite, adică sub punctul lor de fierbere, ele prezintă coeficientul obișnuit de dilatare ușor. Prin urmare, se poate susține că volumul de anhidridă carbonică în timpul răcirii va scădea mai întâi rapid, dar când atinge {-} 70 °, adică {adică până la punctul de fierbere al acestei substanțe, scăderea sa va fi deja nesemnificativă și nu se poate crede că această scădere va ajunge la o asemenea cifră pe care o reprezintă volumul de silice.

Mai mult, în timpul tranziției la starea solidă, anhidrida carbonică se poate extinde din nou și, în orice caz, nu există niciun motiv să se afirme că volumul va fi redus la jumătate și va deveni vreodată egal cu volumul caracteristic anhidridei silicice pentru anhidrida carbonică. Acest lucru este în total acord cu diferența de proprietăți observată între CO_2 și SiO_2. Am văzut pentru compușii de carbon și siliciu alcătuiți în mod similar că primii sunt mai greu de volatilizat decât cei din urmă, iar aici fenomenul nu este doar opus, ci și foarte diferit. Particulele de CO_2 sunt incomparabil mai îndepărtate decât particulele de SiO_2, iar acestea din urmă sunt, prin urmare, nevolatile, în timp ce primele sunt ușor transformate într-o stare de vapori. Nu văd altă modalitate de a explica motivul acestei diferențe între CO_2 și SiO_2 decât prin a permite polimerizarea în această din urmă substanță; polimerizarea duce întotdeauna la o creștere a temperaturii: punctul de fierbere și la o scădere a volumului. Dacă comparăm densitatea a doi polimeri, vom găsi întotdeauna o creștere a densității cu o creștere a greutății parțiale. O serie de hidrocarburi omoloage gazului petrolier confirmă acest lucru pozitiv. omologi inferiori.

în genul amilen, reprezintă o greutate specifică de aproximativ 0,6, iar omologii mai mari reprezintă o greutate specifică de aproximativ 0,9. Același fenomen se observă și în alte cazuri: de exemplu, benzenul are o greutate specifică de 0,96, iar ditolilul $C_{14}H_{14}$ polimerizat la acesta are o greutate specifică de 0,98. Dacă ar fi să comparăm omologii de gaz petrolier pentru formula empirică simplă CH_2, am observa că volumul de amilenă (greutate parțială C_5H_{10}) pentru CH_2={21,1} și pentru cetenă (greutate parțială $C_{16}H_{32}$={17,4})). Prima substanță fierbe la 30°, iar a doua la 175°. O creștere a punctului de fierbere a implicat o scădere a volumului când se compară cantități egale în greutate. O astfel de noțiune este chiar destul de în concordanță cu noțiunea general acceptată a efectului densificării asupra punctului de fierbere, ceea ce am formulat în Chimie organică, pagina..,θ. Prin urmare, dacă siliciul diferă atât de puternic de anhidrida carbonică în proprietățile sale fizice, în punctul de fierbere și în volum, trebuie să presupunem că în timpul formării sale a avut loc polimerizarea și, în plus, într-o măsură mult mai mare decât în cazul în care amilena este transformat în cetenă.; în acest din urmă caz, polimerizarea a avut loc de aproape 3 ori, iar aici este necesar să se permită polimerizarea într-o măsură mult mai mare. Aceasta înseamnă că nu cunoaștem adevăratul analog al anhidridei carbonice din seria de silex. Ar trebui să fie un corp gazos, reprezentând un volum apropiat de 44, iar silicea pe care o știm este polimerul său Si”O2w. Gradul de polimerizare, adică valoarea lui n, nu ne este încă pe deplin cunoscut aici, dar mi se pare că în timp se va putea obține dacă cercetătorii acordă atenție necesității de a permite o astfel de polimerizare și își direcționează experimentele. la rezolvarea unei probleme de acest fel.

Raportul dintre anhidrida carbonică și anhidridă silicică prezentat aici este principalul motiv pentru acceptarea polimerizării în formarea silicei. Dar acesta nu este singurul motiv pentru a accepta o astfel de concluzie. Voi enumera pe scurt acele alte considerații care sugerează același tip de noțiune. . ɵ

O comparație a proprietăților modificărilor a două {specii} în silice arată, aparent, că a avut loc o mai puțină polimerizare în schimbarea opalului decât în cea cu cuarț. Acest lucru este evident din densitatea mai mică și reactivitatea mai ușoară care sunt caracteristice modificării opalului în comparație cu cuarțul. Nu există nicio îndoială că sărurile de silice includ una sau alta, sau unele, separat, modificări încă necunoscute ale silicei. Acest lucru poate fi dovedit prin modificarea volumelor observată în formarea compușilor de silice. Un număr de astfel de minerale, care sunt ușor corodate de acizi și degajă silice gelatinoasă, sunt de o asemenea densitate încât prezența cuarțului nu poate fi presupusă în formarea acestor minerale, deoarece în această ipoteză există o expansiune în momentul de față a silicei. compusul se formează din oxid, așa cum se poate vedea din comparația atașată.

Chiar și în feldspat, albit și altele asemenea, minerale care sunt greu de schimbat cu acizi, există, aparent, o modificare [specie] care este mai puțin densă decât cuarțul, deoarece volumul de oxizi conținut în feldspat \u003d {199,3}, iar volumul care apare feldspat = { 222,7} ®, dacă presupunem că s-a format cu ajutorul cuarțului. Presupunând că conține silice în aceeași măsură de polimerizare cu cea conținută în opal, obținem pentru feldspat absența unei modificări de volum în timpul formării acestuia, care în orice caz este mult mai probabilă decât posibilitatea de expansiune. Aplicarea unei astfel de metode de comparare la studiul compușilor de silice ar trebui, în opinia mea, să ofere prima modalitate de a rezolva întrebările despre greutatea parțială a unor astfel de compuși și studiul compoziției acelor compuși de siliciu cei mai puri în care cuarțul sau schimbarea opală a silicei trebuie permisă poate duce la determinarea valorii polimerizării, distingând aceste două stări ale silicei.

Pentru a dovedi complexitatea compoziției parțiale a silicei, se poate cita și faptul binecunoscut că hidrații săi sunt forme coloidale, deoarece starea coloidală.

cunoscut numai pentru corpuri cu o greutate parțială semnificativă și un volum parțial mare, așa cum a confirmat Trem în primele sale studii asupra coloizilor și așa cum a fost dezvoltat de Baranov în „Chemical

Journal” pentru 1870, p. ... ® Mi se pare că există doar o latură a doctrinei coloizilor este afirmată incorect, și anume: ei afirmă de obicei, împreună cu Graham, că coloizii nu au capacitatea de a se cristaliza, dar acest lucru nu este confirmat de exemple cunoscute. Hidrații de alumină și fier, care au proprietăți coloidale, sunt singuri în natură sub formă cristalină; chiar și o parte din substanțele proteice, și anume unele dintre componentele globulelor de sânge, sunt cunoscute a fi capabile de cristalizare. Mi se pare că nu este nevoie să opunem starea coloidală stării cristaline. Primul poate fi considerat ca depinde de complexitatea particulei și de mica diferență de atracție parțială în direcții diferite. Din acest motiv, coloizii sunt greu de cristalizat, deoarece cristalizarea depinde de diferența de atracție a particulelor în direcții diferite. Întreaga esență a întrebării despre diferența dintre cristaloizi și coloizi este cel mai simplu redusă la diferența de dimensiunea particulelor: cristaloizii au o greutate și un volum mic al unei particule, în timp ce coloizii au o greutate și un volum semnificativ. În acest sens, siliciul cristalizat sub formă de cristal de rocă și tridimit va reprezenta două stări cristaline de silice, corespunzătoare a două modificări ale acestei substanțe, cunoscute atât sub formă necristalină, cât și sub formă de hidrați, precum și în stare de compuși asemănătoare sărurilor.

Acea conexiune și acele reacții care sunt observate între diferiți coloizi confirmă validitatea concluziei anterioare. Astfel, alumina și siliciul, după cum se știe, dau multe combinații reciproce diferite, iar ambele sunt coloizi și, prin urmare, conform celui precedent, ambele sunt oxizi polimerici, complecși, care pot da multe grade diferite de combinare, tocmai pentru că greutatea particulelor lor este relativ complexă. Dar cea mai palpabilă dovadă a acestui lucru o vedem în studiile lui Marignac despre nad.

acid silicotungstic. Acidul metatungstic nu este altceva decât o formă solubilă, coloidală de hidrat de wolfram. Într-un amestec cu silice, formează acid silicotungstic, în care 1 cotă de siliciu este conținută în 12 părți de wolfram. Marignac susține că compoziția acestui acid este egală cu = 8/AV12H8O42 iar complexitatea acestei compoziții, precum și asemănarea sărurilor formate de acest acid cu sărurile obișnuite ale acidului metatungstic sau coloidal, arată că nu a avut loc o rearanjare parțială semnificativă. în timpul formării unui astfel de acid silicotungstic, care, în conformitate cu ipoteza dezvoltată în acest articol. Acidul tungstic este exact același polimer ca și siliciul, iar ceea ce s-a întâmplat aici nu este altceva decât înlocuirea sub formă polimerică a unei părți a anhidridei tungstice cu acid silicic. Compoziția acidului fosfomolibdic este aceeași; reprezintă, de asemenea, un conținut mare de cote de molibden la 1 cotă de fosfor, ceea ce confirmă posibilitatea acumulării multor atomi de substanțe precum anhidrida de molibden într-o singură particulă complexă, coloidală.

După cum se știe, un număr mare de hidrați bazici au și un caracter coloidal și, prin urmare, proprietăți polimerice. Astfel, oxizihidrații de plumb, bismut, cupru, magnezie, metale cerite și altele asemenea sunt izolați într-o formă gelatinoasă, caracteristică hidraților de alumină, silice și altele asemenea. Ele apar și în diferite stări, iar pentru ei confirmarea corectitudinii compoziției complexe se găsește prin compararea compoziției așa-numitelor săruri de bază. Aici ideea este următoarea: dacă o astfel de sare precum $Pb_3Cl_2O_2$ (mendipide naturală) diferă semnificativ în greutate și compoziție parțială de clorura de plumb $PbCl_2$, atunci, desigur, ar exista o diferență semnificativă în proprietățile fizice ale acestor două substanțe. Dar, în realitate, acesta nu este cazul și, prin urmare, este foarte probabil ca clorura de plumb să aibă și o complexitate mai mare a compoziției sale parțiale decât descriem de obicei. Plumbethyl și plumbmethyl sunt cel puțin aproape de punctul de fierbere de compușii lor respectivi

carbon. În formarea lor, polimerizarea nu a avut loc încă, iar clorura de plumb trebuie asemănată cel puțin cu clorbenzenul, adică cu clorura de carbon a lui Julin.® La urma urmei, aceasta din urmă este o compoziție simplă a CCI și, în realitate, se dovedește a fi formula polimerului C6C16. Deci, este probabil ca pentru clorura de plumb nu avem de-a face cu $PbCl_2$, ci cu o formula polimerica Pb'"Cl2?w; imaginati-va, de exemplu, ca m = 12, atunci obtinem: clorura de plumb Pb12C124, oxiclorura de plumb, obtinuta prin încălzirea clorurii de plumb în aer, \u003d Pb12O6C112, principala sare formată prin acțiunea amoniacului asupra unei soluții de clorură de plumb, \u003d Pb12O6 (OH) 6C16 și mendipide \u003d Pb12O8C18. Cu această idee de \u200b compoziția acestor săruri de bază, legătura lor cu clorura de plumb și, de asemenea, asemănarea cu aceasta în proprietățile fizice este confirmată de compoziția lor parțială identică. Aceeași judecată se aplică și altor săruri bazice.

Astfel, compararea proprietăților fizice ale compușilor respectivi și diversitatea de compoziție observată pentru mulți compuși minerali similari ne obligă să admitem existența polimerizării pentru mulți dintre ei. Dacă o admitem, ne vom explica în primul rând diferența semnificativă care se observă în caracterul multor așa-numiți compuși minerali în comparație cu compușii organometalici volatili cunoscuți până în prezent. Fiind într-un compus organometalic, metalul nu s-a polimerizat încă, iar polimerizarea are loc la trecerea la săruri și oxizi. În cele mai multe cazuri, avem de-a face cu formule polimerice, pe care de obicei le exprimăm, însă, în formule nepolimerice și, prin urmare, suntem frapați de diferența pe care o au aceleași elemente sub formă de compuși organometalici și sub formă de săruri minerale. . Nevolatilitatea, rezistența comparativă, ușurința anumitor tipuri de modificări și varietatea numărului de substanțe care intră în reacție, remarcate pentru majoritatea corpurilor minerale, asemănătoare sărurilor, sunt explicate prin acele forme polimerice în care elementele sunt găsite în timpul formării corpurilor asemănătoare sărurilor. Suntem obișnuiți să exprimăm sărurile în raport cu acidul,

înlocuirea hidrogenului din acesta cu un metal, dar, după cum se știe, corespondența sării cu acidul nu va fi încălcată chiar și atunci când are loc o substituție de polimer cu astfel de substituții.

Nu voi intra aici în considerare cauzele fenomenelor de polimerizare în formarea silicei și a multor oxizi asemănători săruri, deoarece scopul principal al articolului meu a fost acela de a afirma generalitatea fenomenelor de polimerizare și deloc o idee ipotetică a cauza fenomenelor de acest fel. În polimerizare și orice complicație a compușilor cu carbon, este de obicei acceptat că complicația are loc datorită afinităților pe care le are carbonul sau alt element care leagă grupările individuale incluse în polimeri. Deci, de exemplu, transformarea metilenului GH2 într-un număr de polimeri ai săi se explică prin faptul că există încă 2 afinități în carbon și aceste două afinități particule de metilen se leagă reciproc și formează o formă complexă. Pentru compușii minerali, cel puțin pentru așa-numita limitare, o astfel de explicație nu este aplicabilă. Astfel, în silice SiO_2, toate cele 4 afinități permise în acesta sunt deja saturate cu oxigen, ca și în CO_2, dar anhidrida carbonică are și o capacitate dezvoltată de a se combina cu multe corpuri; astfel, se transformă cu ușurință în multe circumstanțe în carboxil, în plus, necesită un anumit tip de rearanjare, permițând posibilitatea explicării adăugării pentru o astfel de formă limitativă. Dacă adăugarea de silice are loc în legătură cu aceeași rearanjare în compoziția sa, adică dacă mai mulți atomi de SiO_2 sunt legați unul de celălalt prin oxigen sau într-un alt mod, mi se pare, este complet indiferent față de soarta întrebării. de polimerizare. Ba chiar cred ca este mai usor de admis in silice, si anume in intreaga sa masa, si nu in elemente individuale, existenta unei tendinte de combinare, care se manifesta prin formarea unei forme polimerice, fara a analiza deocamdata, dacă aceasta depinde de siliciu, inclus în silice, sau de oxigen.

(Manuscris)

N

{FRAGMENTE DIN CURSURI DE PRELEGĂRI DE CHIMIE ȘI PROGRAME DE PRELEGE PUBLICE}

(1867-1887)

În

{FRAGMENTE DIN PRELEȚII DE CHIMIE GENERALĂ 1867/68 (?)}

Din Lectura IV

În general, toate fenomenele observate de știința naturii sunt aduse sub o singură lege generală - legea constanței forțelor și mișcărilor.Această lege este formulată astfel: sub orice formă este exprimată mișcarea, fie că este electrică, mecanică, luminoasă sau termică. , nu dispare în niciun caz. , deși pare că se termină. Este complet analogă legii eternității materiei: așa cum acolo greutatea unei substanțe nu se schimbă atunci când trece de la o stare la alta, tot așa și aici cantitatea de mișcare rămâne aceeași, ci se schimbă doar forma.

Deoarece se știe că frecarea și un proces chimic sunt doar forme speciale de mișcare și că căldura formată în acest proces nu se dezvoltă din nimic, este clar că fenomenul de căldură în aceste procese nu este altceva decât fenomene speciale ale transformarea mișcării dintr-o formă în alta. . .

Dintr-o comparație a legilor pe care le-am conturat, care guvernează atât fenomenele chimice, cât și cele fizice, vedem că ambele duc la egalitate, la constanță; se spune: materia este permanentă, nu dispare, de aceea este eternă; celălalt învață că mișcările care au loc cu materie constantă sunt și ele constante. Aceasta înseamnă că sub nicio formă nu se poate forma materia sau mișcarea, se poate doar converti o formă de materie în alta.

Guyu, un fel de mișcare în altul. Dar, în ciuda aparentului nelimitat al acestei posibilități de transformare completă a unor fenomene în altele, în natură există încă anumite limite definite pentru aceasta. . . Întrucât apariția fenomenelor chimice sub influența agenților fizici este supusă unor restricții similare, vedem așadar că există forme de substanțe care nu suferă modificări chimice în nicio condiție, astfel încât toată căldura transferată unor astfel de corpuri se duce fie la un schimbarea stării fizice sau pentru a aduce particulele lor într-o anumită formă de căldură. Aceste corpuri sunt numite corpuri simple în chimie. Dar din cauza limitărilor despre care am vorbit deja și care depind de insuficiența mijloacelor noastre științifice, în urma cărora nu putem face decât toate experimentele până la o anumită limită, este posibil să presupunem că doar nu am ajuns acele conditii in care combinatia chimica @ aceste corpuri. De aceea există o anumită limitare, convenție în conceptul de corp simplu și, atâta timp cât îl judecăm din acest punct de vedere, ideea lui va fi întotdeauna relativă. În orice moment, chimia a căutat în mod constant să găsească substanțele sau elementele care alcătuiesc toate corpurile. Anterior, aerul, focul, apa și pământul erau recunoscute ca astfel de elemente. În prezent, toate corpurile sunt recunoscute ca fiind formate din corpuri simple, adică numărul de elemente care servesc la formarea întregii materie este redus la numărul de corpuri simple cunoscute de noi...

Numărul de corpuri simple cunoscute de noi în prezent este de 63, deși, desigur, nu este limitat, deoarece noi cercetări ar putea descoperi mai multe astfel de corpuri. Dar, apropo, următoarele pot servi ca o oarecare garanție că conceptul nostru de corpuri simple, pe lângă ideile accidentale și limitate, are ceva cu adevărat aflat în esența corpului, următoarele pot servi: majoritatea corpurilor simple au un aspect metalic și strălucire și se numesc metale. Este imposibil să presupunem că o simplă întâmplare ne-ar împiedica să descompunem toate aceste corpuri, care au atât de multe în comun.

atât ca aspect cât și în proprietățile lor, mai ales că nu se cunoaște un singur corp complex care să aibă aspectul și proprietățile metalelor. Corpurile simple care nu au aspect metalic se numesc metaloizi, adică corpuri care sunt la fel de simple ca metalele. Metaloizii apar {în natură} în diferite stări, unele dintre ele sunt gazoase, cum ar fi oxigenul, hidrogenul, azotul și fac parte din aerul amestecat cu oxigenul; altele sunt lichide, cum ar fi bromul și, în cele din urmă, altele sunt solide, cum ar fi iodul, care este foarte asemănător cu un metal, sulful, fosforul și multe altele. Cu toate acestea, trebuie remarcat faptul că este imposibil să se traseze o graniță ascuțită între metale și metaloizi, deoarece aspectul metalic sau proprietățile metalice ale unei substanțe sunt exprimate printr-o anumită strălucire, capacitatea de a conduce bine electricitatea, căldura și caracteristici similare, evident neconținând nimic absolut: un metal are o strălucire mare decât altul, astfel încât, trecând succesiv prin corpuri care au o strălucire din ce în ce mai slabă, se poate ajunge la corpuri care nu o au deloc; apoi, unele corpuri sunt complet transparente, precum sulful sub formă cristalină, în timp ce altele sunt translucide doar în straturi subțiri, cum ar fi aurul. . . Deși, în general, nu există dovezi exacte ale imposibilității descompunerii corpurilor simple, cu toate acestea, așa cum am observat mai sus, există fapte convingătoare că corpurile simple au într-adevăr o constanță foarte mare, deși nu nelimitată. Acest lucru este confirmat și de faptul că în afara pământului, unde condițiile de prezență a corpurilor sunt foarte diferite de ale noastre, există aceleași forme de corpuri simple ca și pe pământ. Deci, în pietrele de meteori, corpuri asemănătoare pământului, doar mici și formate în alte condiții, se găsește adesea fierul, un metal care se găsește pe pământ, dar nu în acea formă pură, metalică, ca la meteori, ceea ce confirmă și faptul că s-a format în alte condiții, în afara pământului. De asemenea, s-a dovedit că cel puțin multe dintre corpurile simple găsite pe pământ există în soare. Investigaţiile efectuate în acest scop au arătat prezenţa1 corpurilor simple în soare la o temperatură atât de ridicată încât

este posibil să se obțină pe pământ, ceea ce servește ca o oarecare confirmare a constanței acestor corpuri, imposibilitatea de a le schimba fie prin agenți fizici, fie chimici.

Consecințele care decurg din acest concept de corp simplu sunt foarte numeroase și, în combinație cu cele două legi menționate mai sus - legea eternității materiei și legea constanței forțelor - se aplică studiului ulterioar al tuturor fenomenelor chimice. În primul rând, este evident că dacă există un anumit număr de corpuri simple, toate celelalte sunt corpuri complexe, iar cu o schimbare succesivă a acestora se poate ajunge la toate corpurile simple care fac parte din cele complexe. Datorită legii eternității materiei, greutatea fiecărui corp compus trebuie să fie egală cu suma greutăților tuturor corpurilor simple care îl compun sau care pot rezulta din acesta. . . În mod evident, aplicarea acestei legi facilitează studiul fenomenelor chimice și face posibilă aflarea nu numai a greutății, ci de multe ori chiar a existenței materiei care nu este direct observabilă; deci lipsa de greutate a corpurilor produse fata de cele active indica formarea unui fel de materie gazoasa. Această relație dintre corpurile care acționează și cele care apar se exprimă de obicei într-un limbaj care are un sens universal și se numește formule chimice, folosind conceptul de corpuri simple și legile eternității materiei și constantei forței.

Din prelegerea a V-a

Din legea constanței greutății rezultă că, dacă corpurile simple nu se modifică chimic, atunci ele vor face parte dintr-o substanță a cărei greutate va fi egală cu suma greutăților corpurilor simple care au servit la formarea corpului complex rezultat. Dar dacă afirmăm că un astfel de corp simplu face parte dintr-un corp complex dat, dacă spunem, de exemplu, că mercurul și oxigenul sunt conținute în oxidul de mercur roșu, atunci nu vrem să spunem prin aceasta că oxigenul, ca o substanță gazoasă sau mercurul, precum metalul, sunt conținute în corpul nostru complex, dar vrem doar să exprimăm acele transformări la care

oxidul de mercur roșu este capabil, adică vrem să spunem că mercurul și oxigenul pot fi obținute din oxidul de mercur roșu și că le poate da la diverse alte corpuri. În consecință, compoziția unui corp complex este o expresie a acelor transformări la care este capabil. În acest sens, este util să se facă o distincție clară între conceptul de corp simplu ca substanță omogenă separată și același ca parte reală, dar imperceptibilă a unui corp complex. Deci, descompunând oxidul de mercur roșu, obținem două corpuri simple: mercur și oxigen. De aceea ei spun că este alcătuit din ele, dar, după cum am observat mai sus, nici mercurul, ca un metal, nici oxigenul, în forma sa gazoasă, nu sunt conținute în oxidul roșu al mercurului; ea conţine doar substanţa acestor corpuri simple, la fel cum vaporii de apă conţin doar substanţa gheţii, dar nu şi gheaţa în sine. În acest sens, trebuie să distingem

între conceptele de corp simplu și conceptul de element. Simplu, după cum știm deja, este o substanță care, luată individual, nu poate fi schimbată chimic prin nicio metodă produsă până acum și este compusă din transformarea oricăror alte corpuri. Un element, pe de altă parte, este un concept abstract, materie cuprinsă într-un corp simplu și capabilă să treacă fără schimbare în greutate în toate corpurile rezultate din acest corp. Aceste concepte sunt exprimate foarte clar, pe baza legii constanței materiei, prin formule chimice, întocmite folosind semnele a 63 de corpuri simple, descrise prin litera inițială a denumirilor latine ale acestor corpuri sau a elementelor care le compun.

Prin urmare, formula unui corp dat este o comparație a icoanelor corpurilor elementelor sau corpurilor simple care sunt incluse în acesta. Sub semn se înțelege nu numai calitatea materiei, ci și greutatea cunoscută a elementului; acest din urmă concept este acceptat deocamdată destul de condiționat și abia ulterior îl derivăm, drept urmare se alege o greutate care este cunoscută pentru aplicarea ei în prepararea formulelor chimice.

În consecință, în tabelul anexat, pe fiecare insignă a corpului, va fi indicată și greutatea sa cunoscută, implicită de această insignă. 0

Cerebro, Argentum.................. Ag 108

Aluminiu............... Al 13.5

Arsenic, Arsenicum.................. As 75

Aur, Aurum................. Au 197

Cretă, [Wog]....................... B 10.9

Bariu, (Baryum).................. Ba 137

Beriliu, (Bérillium)............ Fi 4.7

Bismut, Bismut..................... Bi 220

Brom, (Bromum)................... Br 80

Carbon, Carboneum...........C 12

Calciu, Calciu................ Ca 20

Cerium, Cérium.................... Ce 46

Cadmiu, Cadmiu .... Cd 56

Clor, Chior.....................Cl 35.5

Cobalt, Cobaltum .... Co 58.8

Crom, crom..................Cr 52.8

Cesiu, Cesiu .... Cs 133

Arama, Cuprum.....................Cu 63.4

Didymum, (Didymum)................. Di 47.5

Erbiu, (Erbium)................ Er47.5

Fluor, (Fluor)........... F 19

Fier, Ferrum................ Fe 56

Hidrogen, hidrogen............... H 1

Mercur, Hydrargyrum, Mercu-

.... 200 Hg

Yod, (Jodum) . ... J 127

Indiu, (Indiu). ...., . In37

Iridiu, (iridiu)................ Ir 99"

Potasiu, sau potasiu, (Kalium) ... K 39

Lanthanum, (Lantanum) .... La 46.4

Litiu, (Litiu)................ Li 7.5

Magneziu, (Magneziu)........... Mg 24

Mangan, (Manganum)............. Mη 55

Molibden, (Molibden)......... Mo 48

Azot, azot.............. N 14

Sodiu, sau sodiu, (Natrium) ... Na 23

Niobiu, (Nyobium)................ Nb 97.8

Nikkel, (Nikkolum) Ni58,8

Oxigen, oxigen............. Aproximativ 16

Osmiu, (Osmiu) .... Os 99.6

Fosfor, Fosfor............... P 31

Plumb, Plumbum.................. Pb 207

Paladiu, (Palladiu).... Pd 53.3

Platină, (Platină)........... Pt 187.4

Rubidiu, (Rubidiu)............ Rb 85,4

Rodiu, (Rodiu)................ Rh 52.2

Ruteniu, (Ruteniu). ....Ru 52.2

Sulphur, Sulphur.................... S 32

Antimoniu, antimoniu, Stibium Sb127.3

Seleniu, (Selen)................ Se 79.4

Siliciu, Siliciu, Siliciu Si28

Tin, Stannum...................Sn 118

Stronțiu, (Stronțiu)......... Sr 87.6

Tantal, (Tantal)................ Ta 103.3

Telur, (Tellurum) .... Te 128

Titan, (Titan)...........Ti 50

Toriu, (Toriu) .... Th 59.6

Taliu, (Taliu)............... Tl 204

Uranus, (Uraniu)............... Ur 60

Vanadiu, (Vanadiu)........... Va 68,6

Tungsten, ciulin, tung-

ziduri, (Wolfram)................ Wo 92

Ytriu, (Ytriu)................ Y 92

Zinc, sau spiauter, (Zin-

cum)...................... Zn 65.2

Zirconiu, . (Zirconiu).......... Zr 89,6

(ediție litografiată)

2η

FRAGMENTE DIN „CULEGERI DE CHIMIE ORGANICĂ CITE LA INSTITUTUL TEHNOLOGIC. HIDROGENI CARBONATI”. 1868

hidrogeni carbonici

Pentru sistematica substanțelor organice, descoperirea seriilor omoloage de către Gerard este deosebit de importantă. ..

... seria omoloagă de hidrogeni carboni va fi după cum urmează:

QWJJ2W+2

C "H2" C "H2" -2 C "H2" -4 etc.

Să fim atenți la conținutul de hidrogen din aceste formule generale. Este ușor de observat că depinde de semnele (-|-) sau (-). Aderând la aceasta, putem subdiviza toate seriile în două genuri: unul va include toți membrii care conțin semnul (-|-), iar celălalt - toate conținând semnul (-). Luați în considerare ambele genuri: primul include o singură serie sau o singură ordine - pe celelalte nu le cunoaștem; în celălalt, mai multe ordine sau rânduri. Din aceasta se poate observa că studiul compușilor cu hidrocarburi ar trebui să înceapă cu serii având semnul (-|-), adică de la compușii cei mai bogați în hidrogen, și să treacă treptat la compușii mai puțin bogați în hidrogen, având semnul -(—).

... Compușii care au semnul (-|-) se numesc limitatori, iar semnul (-) se numește nelimitați.

Deci, am împărțit toți compușii organici în saturați și nesaturați. O trăsătură caracteristică a celor dintâi este că nu sunt capabili de atașament direct. Aceasta înseamnă că numărul de unități de hidrogen, sau în general x, a atins limita maximă. Un exemplu de astfel de compuși este văzut în mineral

chimie. Să luăm compușii cloruri ai mercurului și staniului și să-i exprimăm cu o formulă în două volume:

Pentru mercur Hg_2Cl_2 și $HgCl_2$

Pentru staniu $SnGl_2$ și $SnCl_4$.

Nu cunoaștem compuși cu o cantitate mare de clor și, prin urmare, formula generală a acestor compuși va fi: HgX_2 pentru mercur și SnX_4 pentru staniu. Compusul Hg_2Cl_2 este HgX care nu a atins limita...

Ideile despre seria omologică și hidrogenii de carbon limitatori și nesaturați, care au servit la simplificarea și explicarea unui număr mare de fapte, nu sunt însă atât de generale încât să poată explica toate faptele legate de -compuși organici; și, prin urmare, de multe ori au încercat să compună o teorie a tuturor compușilor organici, luând compusul hidrocarbură-hidrogen drept cel mai simplu reprezentant.

Să schițăm pe scurt ipoteza care este acum acceptată de mulți chimiști și care explică cu ușurință toate fenomenele chimiei organice. Această ipoteză se bazează pe ipoteza a două prevederi:

1) Că carbonul este un element cu patru atomici. O astfel de reprezentare se datorează comparării carbonului cu clorul sau hidrogenul. Comparând toate elementele cu clor sau hidrogen, constatăm că acestea corespund la 1, 2, 3, 4 cantități de clor sau hidrogen. Carbonul aparține acestei din urmă categorii. Pentru a ne forma o idee despre cum avem compuși cu 2, 3, etc. cote de carbon, imaginați-vă că carbonul are un număr cunoscut (4) de planuri de afinitate, un număr cunoscut de afinități sau echivalente de afinitate, cu care atrage elemente. Iata prima pozitie.

2) A doua propoziție se aplică numai compușilor organici și constă în faptul că, dacă un element cunoscut reține alte elemente prin mijloacele sale, atunci este capabil să le rețină pe ale sale. De exemplu, dacă carbonul este capabil să rețină

pentru a reține hidrogen, este, de asemenea, capabil să rețină carbon. Din această ipoteză, ideea compoziției și proprietăților compușilor organici este ușor de derivat. Pentru claritate, prezentăm acest lucru grafic. Vom reprezenta carbonul cu afinitățile sale prin G r

1 ' ' ' atunci gazul de mlaștină va fi exprimat în acest fel C , adică fiecare

fiecare afinitate a carbonului deține o cotă de hidrogen. Hidrogenul etil poate fi reprezentat prin C ′, adică.

poate fi descris astfel: cum să reprezinte conexiunile

o afinitate a carbonului reține carbonul cu o afinitate, iar trei afinități ale ambelor părți de carbon rețin trei părți de hidrogen. Hidrogen propil

Cu S . Dar

iii IH H iii

HHHI iii HH H

CU

nu ai atins limita? Trebuie acceptat ca fapt brut faptul că două afinități dispar simultan: doar două afinități rămân în carbon capabil să rețină hidrogen, adică se obține compusul CH_2. Acest compus este necunoscut, dar conform teoriei pe care am adoptat-o, îi putem prezice proprietățile. Unde s-au dus afinitățile care, după presupunerea noastră, au fost eliminate? Ele puteau merge: (1) să le întărească pe cele rămase și (2) aceste afinități au rămas libere, adică că astfel de hidrocarburi mai aveau afinități la care se puteau alătura și alte elemente. Similar

prezentarea, deși oarecum ipotetică, ne permite să generalizăm tot ceea ce ține de chimia organică,

și de aceea este de mare importanță ca toate faptele compușilor organici să se potrivească cu ea.

Începând să descriem compușii organici, vom observa că în acest sens va trebui adesea să recurgem la ipoteza enunțată pentru a explica anumite fapte ale compușilor organici.

Limita hidrocarburilor C_nH_{2w+2}

Reprezentantul inferior al acestei serii va fi hidrogenul. De fapt, dacă setăm r = 0, atunci formula noastră se va transforma în H_2, adică reprezentanții inferiori ai acestei serii sunt similari cu hidrogenul. Presupunând tg = 1, obținem GH_4, gaz de mlaștină; stabilind η = 2, obținem C_2H_6; n \u003d 3 - C_3H_8 etc. . .

Compuși organometalici

Compușii organometalici sunt cei care conțin, pe lângă gruparea hidrocarbură, un alt metal. Natura acestor compuși este atât de caracteristică încât studiul reprezentanților lor este foarte interesant nu numai pentru chimia organică, ci și pentru chimia minerală. Există mulți compuși organometalici care sunt volatili; metalele incluse în acestea nu sunt volatile. Prin urmare, această proprietate a acestora este foarte importantă și face posibilă determinarea greutății particulei de metal în sine.

Compușii organometalici, prin natura metalului însuși, pot fi împărțiți în mai multe clase: prima include astfel de compuși organometalici care conțin metale K, Na, Zn și altele, ai căror oxizi reprezintă proprietăți clare ale bazelor care nu sunt incluse în seria de acizi și aparțin unor metale mai electropozitive; al doilea include compuși care

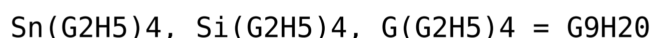
conțin metale, ai căror oxizi sunt baze, mai puțin puternice și nu pot forma acizi; acesta include Hg, Pd etc., iar al treilea le include pe cei care conțin Sn, Sb, As, adică. compuși care prezintă proprietăți acide clare. Ultima clasă este deosebit de interesantă deoarece reprezintă trecerea la compuși care conțin N, S etc., deoarece aceste elemente formează acizi. Deci, natura compușilor organometalici depinde de metal.

. . . AsX_4Cl. Acest compus asemănător naptatului este foarte remarcabil prin faptul că există într-un număr mare și într-un număr mare de compuși. Când este expus la oxid apos

argint si apa se obtine $AsX_4(HO)$, corespunzator oxidului de amoniu apos $NH_4(HO)$. Aceasta confirmă teoria amoniacală.

Compușii de antimoniu sunt extrem de asemănători cu arsenul "

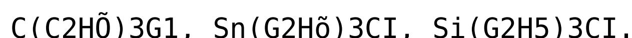
Menționăm și compușii silicicetil. Siliciul etil se obține prin acțiunea etilului de zinc $Zn(G_2H_5)_2$ asupra clorurii de siliciu. Ea, la fel ca și compușii de arsen și staniu, reprezintă un caz de substituție treptată între Gl și C_2H. Să luăm un exemplu pentru comparație:



$Sn(G_2H_5)_4$, $Si(G_2H_5)_4$, $G(G_2H_5)_4 = G_9H_{20}$

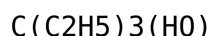
(presupunând cota Si = 28).

Acești compuși prezintă proprietăți foarte asemănătoare. Când înlocuiți C_2H_5 cu clor, se observă o analogie și mai mare nu numai în structură, ci și în proprietăți:



C(C2HÕ)3G1, Sn(G2Hõ)3CI, Si(G2H5)3CI.

În toate, clorul este înlocuit cu restul de apă (HO).



$C(C_2H_5)_3(HO)$

Nu are o reacție alcalină și nu prezintă o capacitate dură de a se combina cu acizii.



Sn(G2Hõ)3HO

Eyu - alcalin, se combină ușor cu acizi.



$Si(G_2H_5)_3HO$

Acesta este corpul intermediar.

Hidrogeni carbonici nesaturați

Seria limitativă de hidrogeni carboni CwH2,i+2 este urmată de seria GwH2w. Acesta din urmă este incomparabil mai puțin studiat decât cel limitativ.

(„Prelegeri de chimie organică susținute de D.I. Mendeleev la Institutul Tehnologic.” „Hidrogeni carbonici”, litografia, publicată de M. Matyukeevich, 1868)

Zp

{FRAGMENTE DIN PRELEȚII DE CHIMIE 1870/71}

Din prelegerea l-şi

... Când se compară volumele atomice, s-ar putea, desigur, să ia elementul cu cel mai mic} volum atomic ca unitate, de exemplu. diamant, volum atomic (care este 3,5.} Dacă hidrogenul ar exista sub formă lichidă sau solidă (e, atunci acesta) ar avea cel mai mic volum atomic. Dar {de remarcat} absența simplelor} rapoarte multiple între volumele elementelor {; acest lucru face ca căutarea} unei astfel de unități deopotrivă imposibilă și inutilă, iar aceasta (în împrejurare dă un caracter special întregii doctrine despre volumele} corpurilor solide și lichide; totuși, această doctrină se distinge prin simplitatea concluziilor sale și, în primul rând, indică relația dintre diferența de volume atomice ale corpurilor simple și diferența de energie chimică a acestora. Deci, de exemplu, C - un element cu cel mai mic volum atomic {-} este o substanță de puțină energie, inactive, și metalele alcaline, corpurile cu cel mai mare volum atomic, sunt în același timp și cei mai energici agenți chimici. Și dacă aranjați toate elementele în rânduri în funcție de energia lor chimică și volumele atomice, atunci se dovedește că aceste rânduri vor coincide complet: C, Pt, Au vor ocupa primele locuri în aceste rânduri, iar Li, K, Rb și Cs sunt ultimele, deoarece primele, cu cel mai mic volum atomic, combină cea mai mică energie chimică. , în timp ce acestea din urmă prezintă proprietăți complet opuse în ambele privințe. Evident, există o legătură între energia chimică, pe de o parte, și distanța atomilor, pe de altă parte. Să dăm un tabel cu volumele atomice ale corpurilor simple, care ne va arăta că rapoartele volumetrice ale elementelor reprezintă un anumit sistem, dacă le aranjam într-o serie crescătoare, în ordinea greutăților lor atomice (vezi {tabel}).

Dumas și Royet au fost primii care au comparat volumele atomice ale elementelor și au dedus o lege care se aplică nu numai corpurilor simple, ci și complexelor. Această lege poate fi exprimată astfel: corpuri {analoage} chimic

TABEL DE ELEMENTE PE GREUTĂȚI ATOMICE

H \u003d 1 Li \u003d 7 Na \u003d 23Cu \u003d 63.4Ag \u003d 108
Au \u003d 197
Be = 9,4 Mg = 24Zn = 65,2C'A. 4 4 0 U ~=
200
X XXI
R - 11Al \u003d 27,4? \u003d 68T 4 4 0
Tl \u003d 204
XJ 11 X XI x xx> 11-
C = 12 Si = 28? = {72}a— 4 4 0 Ok=
207
kjn XX ЧX PD:
N — 14 P = 31As = 75 4 00 r>: _=
210
X t; XXX DI -
0 = 16 S = 32Se = 79,4T~ 4 00 tu= ?
XV XiJU 1 П :
Fl = 19 Cl = 35,5Br = 80 _ 4 07
J
K= 39Rb=85,4 _ 4 OO
XIXXX
Ca = 40Sr = 87,6Ba -= 137 —

? = 45 ? = {89}

T_=50 Zr =

V = 51 Nb = 94 W = 182---------------

Cr = 52 Mo = 96 W = 186 Ur = ?---

Mn = 55 Ru = 104,4 ---------------------------

Te = 56 Rb = 104,4 Ce = ? Pt=197,4--------------

Co = 59 ------- Ir = 198------------

Ni = 59 Pi = 106,6 Os = 199----------------

reprezintă fie volume atomice apropiate, fie volume care cresc odată cu creșterea greutăților atomice. Dar aceeași legătură exactă, pe de altă parte, există între energia chimică a corpurilor și greutățile lor atomice (corpurile analoge din punct de vedere chimic reprezintă greutăți atomice, fie apropiate unele de altele, fie în creștere.

1) Atomul, volumele și greutățile cresc

1) Li Na K Rb Cs 'S Se Te
la. despre. 11,8 23,7 44,8 56,1 ?15,5 18,4 20,7
la. w{eu} 7 2339 85 13332,0 79 128

TABEL DE ELEMENTE CU VOLUMUL LOR SPECIFIC

H = ? Li = 11,8Na=23,7 Cu = 7,2Ag= 10,3Au=10,2
Be = 4,5Mg == 13,7Zn = 9,1Cd = 12,8Hg =: 14,7
B \u003d 4.1Al \u003d\u003d 10.3? În \u003d? Tl \u003d 17.2
C \u003d 3,5 (5,7) Si \ u003d \u003d 11,2? Sn \u003d 16,2 Pb \u003d: 18,2
N = 10,0P == 15,8-17,0As = 13,1-16,1Sb = 18,1Bi = 21,4
O \u003d 13.0s \u003d 15.5-16.3Se \u003d 18.4Te \u003d 20.7Th \ u003d:?
Fl=15,0Cl == 26,7Br = 27,0J = 26,0
k == 44,8Rb = 56Cs = ?
- Ca == 25,3Sr = 34,5Ba = 38,0
??
Ti == 9,3=?
v = Nb = ? Ta =
Cr == 7,4Mo=ll.2 W =10,1
- Mn:= 7,2Ru =?
- Fe' Rh = 9,0Ce = Pt = 9,4
Ir=3
Co► 7.0–7.1
– NiPI = 9,1 Os =: ?

2) Atom, volumele sunt aproape unele de altele, cu excepția Zn {?}

2) Cl Br J ΠCrMnFeNiCoCuZnηPtOs Jr

26 27 26 7.47.27.17.07.07.27.1

35,5 80 127 52555659596365197.4199.0198.0

Pare deosebit de caracteristic că într-un grup de corpuri de primul fel volumele atomice cresc, în timp ce într-un grup de corpuri de al doilea fel sunt apropiate unul de celălalt. Dar {din toate} este mai bine să confirmăm această 14 Lege periodică

considerație detaliată {.....}.' Dacă luăm în considerare

volumele atomice ale elementelor reprezentând analogi în energia chimică și determinăm diferența dintre cele mai mari și cele mai mici volume atomice din fiecare astfel de serie, apoi vom vedea că această diferență va scădea pe măsură ce ne îndepărtăm de seria metalelor alcaline. Deci, în seria metalelor alcaline, această diferență (Li - I, Na. . . K. . . ., Rb - 56 . . . Cs) este de aproximativ 45, în seria metalelor alcalino-pământoase este egală cu (Be - 4. . . Mg . . . Ca. .

. Sr. . . Ba^ . . . - 38) 34; într-o serie de analogi ai carbonului (C - 3. . . .

Si.   . . Sn 16) este deja doar 13 [6]; în seria sulfului (S - 15. . . Se. . . Te. . . . - 20) este doar 5, iar în seria halogenurilor (C1 - 26 ... Br. . . . J - 26) este deja egal cu 0 În următoarea serie de {analogi} de analogi în energie chimică, în rândul de {analogi} ai Fe, împreună cu egalitatea greutăților atomice, se observă și egalitatea volumelor atomice, și Zn, de exemplu, care diferă de ele prin greutatea atomică 65,0, în timp ce y (analogii Feonului = 55,5-55,9), diferă de ele (și din punct de vedere al volumului atomic, care este mai mare în comparație cu volumul lor atomic, și anume 9,1). .

Dacă apoi combinăm toate aceste rânduri într-un singur rând orizontal, începând de la Li la Bi, obținem o curbă în schimbare periodică care ne va exprima o scădere periodică a volumelor atomice, urmată de aceeași creștere periodică. Astfel, de la maximu {m'a} cu Li găsim o scădere la C (11-3): de la min cu C la max cu Na o creștere (3-23), apoi o scădere rapidă la min cu Si (23-). I), apoi din nou o creștere la K (I-44), apoi din nou o scădere abruptă la Fe, Ni, Co (44-7), apoi aceeași creștere abruptă la Rb (7-56), apoi o scădere la Rh , PI (56-9), apoi sus până la J sau (Cs) (9-26), apoi din nou în jos până la Pt (26-9) și apoi sus până la Bi (9-21). Având în vedere natura creșterilor și căderilor acestei linii, vom observa că în diferite zone ale acesteia nu numai că au o valoare absolută diferită, ci prezintă și un grad diferit de abrupt: în unele, această creștere sau cădere este blândă, mediată. printr-un număr semnificativ de intermediare crescând sau scăzând progresiv.

, * L*T C..(v .X4.U4 - tX.<ț,4

hu   ? ií,.ιιι—

C-il M.ιí?5η.ι"—tt-14

V»3| Ai.irіGtU—Λí.χιβ

0»C   5>ιchch'Kjm~ChG-.1

5t*ty ".CG 'îi.fc >-V --------------------

">) UI 45l Gl" ------------------

Ca .10 iv.Jl" "'" ty

? ng 1   -------------

ii"nl*"jo ~

r.fl Jrt.54TÍ«.tU

G,.ji   **" *W.irt #"

¡&.-Λ nl.itV <λ·? acum 1 luna ----------

C».$) —ίν·!5|

Лi-JJ « -J<4,b(U.153 ------

eu< ? L «ал aá.í\/ oι «u «ţj

------ tu.45 vfcj.iv í"·».' O./1.I

------h.4.1 Л.Ц) 1 íh.? c.5,ffci)i,-.m ? I...4I

Xi«,e Γ,ι£| ,., ,.,

O.ц» J.<cr-/QS<wxf dacă.ív

.«*«U

Лгг/п

71^

Я >Kβ tf. U/ ^K-Ц/ Da,.

---- IC.V̇.I /и.« CiJ

---- C..XJ J*.Jţi/Aa^Xo

---- ? t

T .5.1 λ»' V» мл 5 &>.
(л. iivc.lfll
Kjţt II. 1
Ή 1 y4f d-Pi h "
G W/.k--·.
L?) i km

Fotocopie 22. Tabele de elemente „după greutăţi atomice” şi „cu volumele lor specifice” dintr-o ediţie litografiată a prelegerilor lui D. I. Mendeleev despre chimie (1870/71)

Membrii, in altele e misto, se face exact intr-un salt fara membri intermediari. Şi în acelaşi timp este remarcabil: toate maximele cad pe metale alcaline, halogenuri şi pământuri alcalino-pământoase, iar aceste corpuri sunt cele mai energice dintre elemente. Această împrejurare poate fi explicată şi prin faptul că distanţa dintre atomii acestor elemente este relativ mare cu distanţele atomilor altor elemente cu acelaşi volum şi, prin urmare, capacitatea de a pătrunde în atomii altor elemente este mai dezvoltată în ei decât În altele. Minimele se încadrează pe C, Fe-Ni-Co, Rh-PI şi Hg şi, întrucât sunt caracterizate în acelaşi timp de energie chimică scăzută, putem

concluziona că (ele) au distanțe mici între atomi și, prin urmare, capacitatea de a pătrunde atomii altor elemente este slab dezvoltat, spre deosebire de primul *.

O astfel de comparație a volumelor atomice face posibilă, în primul rând, prezicerea volumelor atomice ale corpurilor care nu sunt cunoscute sub formă solidă, de exemplu. volumul atomic N, O, F[C]1. După ce s-a determinat raportul dintre volumele atomice ale elementelor care preced maximele K (P, S, Cl), Rb (As, Se, Br), Cs (Sb, S(T)e, J), este ușor de prezis volumele atomice ale elementelor care preced Na. Volumele atomice derivate în acest fel sunt egale pentru N = 10,0, pentru 0 = 13,0, pentru F1 = 15,0, iar greutatea specifică a acestor elemente în formă lichidă ar fi pentru N = 1,4, pentru 0 = 1,2 , pentru Fl = l ,l. Dar aceleași rezultate pot fi găsite în alt mod.

Motivul pentru care volumele atomice, și nu volumele parțiale, au fost luate în considerare peste tot, constă, în primul rând, în faptul că volumele particulelor corpurilor sunt puțin cunoscute și, în al doilea rând, că, chiar și acolo unde sunt cunoscute, este imposibil să se spuneți afirmativ câți atomi sunt conținuti într-o particulă. Majoritatea metaloizilor conțin de obicei un număr relativ mare de atomi în particulă (de exemplu, S, P, As), în timp ce în seria de metale particulele sunt în mare parte monoatomice. În plus, greutățile atomice sunt mai convenabile decât cele parțiale și din cauza polimerilor

* Reprezentarea grafică a acestor tranziții periodice de la maxim la minim de volum atomic și invers este reprezentată de linia Lothar {a} Meyer.

1

tf

9 - /c>

¡i

M

d

LG/W

p

CC

M. J-.

IIb.

l/ /g/

O

az

fiz yu

/<7 - l'<

"

"//A

¿W.

/*b.

?3a.

Și

Fotocopie 23. Autograf al tabelului „lung” al elementelor cu greutăți atomice corectate (toamna 1870)

modificările au aproape aceeași greutate specifică. Din tot ce s-a spus, se poate observa clar că o încercare de a considera volumele atomice ale elementelor ca multipli unul față de celălalt va fi complet arbitrară, întrucât modificările acestor volume reprezintă o curbă continuă fără salturi, a cărei existență. singur ar putea justifica ipoteza cu privire la multiplicitatea raporturilor cantităților numite...

Din prelegerea 4

. . . deși volumele elementelor în stare liberă sunt diferite, dar volumele acelorași elemente în compuși sunt multipli și între ele, așa cum credea să găsească Kopp, sunt, de asemenea, multipli ai volumelor lor în stare liberă. Ca exemplu de astfel de multiplicitate, se poate indica multiplicitatea volumelor de O (S, Se, Te) în stare liberă și în compuși. Următorul tabel prezintă volumul corpurilor în compuși la punctul de fierbere:

o - 2,6 - 5,2 - 7,8 - 10,4 S 10,4 Se10,4 - 13,0 15,6 15,6 23,4- - 28,6 (22,6)
Cele 20.8

Dar diferența dintre cei doi termeni care arată volumele lui 0 în compuși se află în marja de eroare, din care am văzut exemple înainte.

. . . Dar printre concluziile lui Clerk mai există și alta: volumele unor corpuri simple, apropiate unele de altele ca proprietăți, sunt în raporturi multiple simple. Deci, volumele Li = ll, Na=23.7, K=45,l, Rb=56.2, dar dacă luăm volumele Li = ll{.4}, Na=22.8, K=45.6, Rb = 57, atunci numerele sunt multipli unul altuia. Dar acest lucru este valabil numai pentru punctul de fierbere. Pentru alte grupuri de corpuri apropiate unele de altele, de exemplu, halogenuri, volumele sunt în rapoarte multiple numai la t ° obișnuit, în timp ce la fierbere t ° volumele lor diferă foarte mult: volum C1 \u003d 22,8, Br \u003d 27,8. Este clar că pentru a

Biblioteca „Runivers1”

" '=

ZsVJr ; úJíá;j'

í^ζM

/G

/</

fț'№

r-p

^/r

£.,>/

UtJe. η

Ûl ~/^υ

Fotocopia 24, Autograful tabelului de elemente „Volume de metale cu volume atomice corectate” (toamna 1870)

pentru a menține ideea unei multiplicități de volume, ar trebui să se observe o dată la t° obișnuit și din nou la t° de fierbere. Ce merit științific ar avea atunci aceste observații?

Din prelegerea 8

... nu uitați că compoziția compușilor de carbon include în principal H, C * N, O și că volumele acestor elemente conform tabelului dat în prima prelegere ar trebui să fie apropiate unele de altele. Și, deși volumele Hj N, O într-o stare separată sunt necunoscute, totuși, este posibil să se formeze un concept despre volumele lor, deoarece volumele elementelor se schimbă secvențial; volumele lor sunt plasate în partea ascendentă a curbei care exprimă volumele elementelor:

Li Be B C N (Az) 0 Fi Nα...

Astfel, organelele sunt elemente cu volume foarte asemănătoare.

mami. . .

Din prelegerea 9

Să trecem acum la luarea în considerare a volumelor specifice de compuși anorganici și să investigăm succesiv volumele specifice de oxizi, hidrați, compuși ai clorului etc. Și înainte de a trece * la aceste volume, voi raporta sistemul natural de elemente, care va servi noi nu numai când luăm în considerare volume specifice, ci în general, când studiem alte proprietăți ale compușilor chimici: {Sm. tabel de la pagina 219] În acest sistem, elementele sunt aranjate în rânduri crescătoare, pe de o parte, în greutăți atomice, pe de altă parte {-} în conținut de oxigen și nu există niciun element care să nu se potrivească cu niciunul dintre tipuri.

acest sistem. Primul lucru la care acordăm atenție atunci când examinăm tabelul este că în rândurile impare există elemente cu un caracter relativ mai acid, iar în rândurile pare {-} relativ mai de bază: în acest caz, trebuie făcută comparație, desigur, între elementele aceloraşi grupe. A opta grupă este doar într-un rând egal și reprezintă trecerea de la cel mai bazic la cel mai acid. O altă notă este că elementele din rândurile pare au asemănări cu elementele corespunzătoare din alte rânduri pare din același grup și același lucru se găsește atunci când se compară elementele din rândurile impare. Având în vedere grupa a opta, vom observa în continuare în ea elemente care ocupă un anumit loc în prima grupă (Ag Cu Au): aceste elemente datorează această plasare asemănării lor cu metalele plasate în grupa a opta. Ca ei, le este dor de H; ca {ei} dau compuși instabili cu O; toate dau compuși puternici de cianuri; toate dau compuși similari de amoniac. In este plasat în al 5-lea rând al celui de-al treilea grup, în timp ce toți oxizii acestui grup au forma de alumină, iar oxidul de In a fost considerat până acum a avea formula RO. Dar acceptând ultima formulă, ar trebui să considerăm greutatea sa atomică egală cu 75,6, caz în care s-ar încadra în seria Zn. Dar, din moment ce oxidul său este precipitat de $BaCO_3$, s-a născut presupunerea că formula R_2O_3

aparține oxidului său, iar recent această ipoteză a fost confirmată, pe de o parte, de studiile lui Bunsen asupra capacității sale termice și, pe de altă parte, de faptul ca s-a putut obtine alaun de indiu izomorf cu potasiu-aluminiu si cristalizant cu aceeasi cantitate de apa de cristalizare cu care cristalizeaza si acesta din urma. Dacă, totuși, formula R2O3 este dată oxidului său, atunci ponderea sa ar trebui să fie egală cu IZ, altfel aceasta este o medie valorică între ponderea lui Cd și Sn, ceea ce justifică plasarea lui în al 5-lea rând între Cd și Sn. Același lucru este justificat prin observații asupra altor proprietăți ale acestuia, de exemplu. peste greutatea specifică: greutatea sa specifică este între greutatea specifică a lui Cd și Sn: (8,6...4,3...4,3). În ceea ce privește poziția ceriului în tabel, acesta

4TsO C-iOgyaLo»*4θ\L^O8
O Ar-Vìe- —<b —£ JC 0 Λ ———————
4 — L-Va—— vAt— Λ-p— s— Cf-—
1 Le -Gv -p -T -Cu --Λη
g - (99- In—?Ì__ JU__ Λ— Dì·
Í fU>-Λ —·\ —l? —<Mc —-?
5* -— o— À Jn__ l— de ex .
6 GF—■w—tffSf -a—2 ? —7—
o— h ?— ? (> ? Í«
8 ? ~? M —-<f—YΓ o
3 4*5-*ï——— 9 »
AO O — M — ? IU- —9 ——

Fotocopie 25. Sistem natural de elemente din ediția litografiată a prelegerilor lui D. I. Mendeleev despre chimie (1870/71)

Æpq | o- eu o . eu o- eu o-

urma este justificată. considerații: înainte ca oxidul său inferior să fie dat formula CeO; oxidat în aer, acest oxid pare să fi trecut {la} Ce3O4. Spre deosebire de oxizi similari de Fe și Mn, acesta din urmă dă săruri foarte constante și, în plus, dă compuși dubli, de exemplu. cu K-Ce2(NO3)4K. În ceea ce privește proprietățile chimice, acest din urmă oxid este similar cu [NaNO2] MnO2, adică acționează oxidativ: eliberează C1 din HC1, {descompune} HJ și eliberează MnO2 din sărurile de Mn; prin urmare, acționează ca cel mai fragil. starea de oxidare. Din aceste fapte, putem concluziona că Pai Ce nu este cea care a fost luată până acum, nu 92 și, prin urmare, nu va sta între Zr și Nb, ceea ce ar fi la fel de incomod ca și stabilirea lui In între Zn și As și, prin urmare, oxidului inferior Ce este necesar să se dea formula Ce2O3, iar celei superioare formula CeO2, care corespunde complet asemănării acestuia din urmă cu reacțiile cu MnO2. Deci Pai Xie ar trebui acceptat=132{8). Apoi se dovedește că Ce trebuie să fie în rândul principal, adică în cel din stânga, și de aceea: TiO2 este un acid slab; ZrO2 are proprietăți de bază clare. Este clar că oxidul de Ce trebuie

prezintă și mai multe proprietăți de bază, cu atât mai mult cu cât, pe de altă parte, în același grup din rândul alăturat se află Pb, care are proprietăți acide slabe, care se găsesc în mod deosebit în mod clar în prezența acizilor. Pb_3O_4 este sarea peroxidului de plumb: $2PbO$-PbO_2. Cât despre La și Di, probabil că ar trebui să fie în al 6-lea rând. Apoi a doua jumătate a celui de-al șaselea rând a dispărut. Nu este deloc locul 7, iar în a 8-a lipsește prima repriză. Pai Th este luat ca 116, iar dacă este dublat, va fi = 231, iar acest lucru face destul de de înțeles observația recentă a capacității sale de a se combina cu HF1 ca Ti, Zr și Ce (?). Share Ur = 120 din multe motive ar trebui dublat.

Acest sistem de elemente este un sistem complet natural. De asemenea, satisface volumele specifice de elemente. Baza sa constă în raporturile dintre greutățile atomice ale elementelor. De asemenea, exprimă clar diferența care există între elementele puternic bazice - metale, pe de o parte, și halogenuri acide, pe de altă parte. Partea stângă a tabelelor (e) este ocupată de elemente electropozitive, cea dreaptă - de elemente electronegative Și, în plus, toate elementele situate în rândurile pare sunt electropozitive, în comparație cu elementele situate în rândurile impare ale aceluiași grup. electropozitiv al tuturor elementelor este Cs, situat în ultimul rând par al primului grup; cel mai negativ este Gl, situat în primul rând impar al celui de-al șaptelea grup și astfel toate elementele pot fi aranjate într-un singur rând, similar cu Seria Volta. Formulele de oxizi, conform cărora am împărțit toate elementele, corespund unei modificări treptate a proprietăților chimice ale elementelor. Astfel, oxizii din primul grup sunt baze ascuțite, așa cum se vede clar din formula însăși, care arată că cantitatea de O combinată cu elementul din oxizii din această grupă este relativ mică.O legat de element devine din ce în ce mai mare și invers proporțional cu creșterea Oxidului crește. Oxizii din grupa a cincea sunt acizi foarte ascuțiți;

Biblioteca „Runivers1”

oL/ /=·// A/h „M

nu .
2 (l»Chs %*fez •ÍltfMβ^t-íi
1 (&)ff ¡\
„L/G
£^5eh-//j
cінь 4=/^ %£ g=m——■»»_ ——
1 ———— ■ "
8 -g&ZxZ*Y . jr >>"
9 L' su, L--Sh" ~ *
/și c9ZzW ^.cha.
roDO ,Aΰ^£Yff.f'vi-¿O?

Ì bfl *hf'A.»VLfí/L ΛΛ'.

Fotocopie 26. Autograf al tabelului „scurt” al elementelor cu grupa VIII (sfârșitul anului 1870)

oxizii din grupa a șasea sunt de asemenea acizi (oxidul de uraniu cu această formulă este și un acid pur); al șaptelea grup formează și acizi; în al optulea rând, un singur element dă acidul cu formula Baú8 și anume Os.

Pe de altă parte, dacă luăm compuși de clorură și hidrogen ai elementelor, atunci obținem aceleași grupuri de elemente cu formule corespunzătoare și cu proprietăți chimice corespunzătoare: elementele primului grup sunt combinate cu o unitate C1, a doua - cu două, a treia (e) cu trei; în al patrulea (a) cu patru; în a cincea (a) cu cinci; în a șasea} d) cu șase (W, de exemplu, cu șase); în al șaptelea}, conexiunea JG16 este cunoscută și există indicii despre posibilitatea unei conexiuni JC17. În ceea ce privește compușii cu hidrogen, același lucru se poate spune și numai ordinea este inversată: de exemplu, elementele celui de-al șaptelea grup sunt combinate cu o cotă H, a șasea cu două, a cincea (a) cu trei, a patra.) cu patru. În același timp, trebuie remarcat faptul că capacitatea de a se conecta cu H nu este accidentală, ci este supusă unei legi clare. Deși S în raport cu C1 și H este un element diatomic, dar în raport cu O opa ar putea fi numit șase atomic. Aceeași diferență de atomicitate poate fi observată în general la elementele care formează mai mulți compuși cu alte elemente. De exemplu, P și N se combină cu H3 și C15, deci sunt ambele triatomice și pentaatomice. W este plasat pe al șaselea rând, deoarece compusul său cel mai puternic are formula (R)X6. În general, conceptul de atomicitate a fost dezvoltat în studiul nostru despre C, care este la fel de patru atomi în raport cu O, C1 și H și, prin urmare, acest element la fel de atomic ocupă și un loc de mijloc în sistem. Pentru alte elemente, o astfel de coincidență nu se poate repeta. Pe această bază, însuși conceptul de atomicitate a unui element se dovedește a fi șocant și este șocant nu numai pentru S și pentru alte elemente, ci chiar și pentru C...

(ediție litografiată)

4p

{PROGRAME DE PRELEGE PUBLICE DE CHIMIE ȘI GEOCHIMIE ȘI EXTRASE DIN LUCRĂRILE AFERATE CU ESTE}

Curs public Program de chimie

(de 2 ori pe săptămână în 1869/70) *

Despre substanță. Legile lui. rezistență parțială. atracție chimică.

Ipoteza despre elemente și consecințele acesteia.

Despre apă și aer în natură. Schimbările și elementele lor. Tipuri de compuși chimici și legile de formare a diferitelor corpuri complexe.

Hidrogen, oxigen, azot și carbon. interconexiunile lor.

Unități, greutăți atomice, expansiuni duble și particule. Formule chimice și calcule.

Halogenuri și compușii lor cei mai importanți.

Sulful, fosforul și siliciul ca reprezentanți ai metaloizilor și compușilor acestora.

Sodiu, calciu, zinc, cupru, fier, plumb și staniu ca reprezentanți ai metalelor. Oxizii și sărurile majore ale acestora.

Despre natura elementelor. Relația proprietăților cu compoziția.

N.B. Descrierea fiecărui element va fi însoțită de o scurtă descriere a corpurilor asemănătoare acestuia.

Prof. Universitatea S. P. D. Mendeleev

aprilie 1869

(Manuscris)

* Atribuit în principal studenților instruiți în fizică și algebră.

{Programul unei prelegeri publice despre geochimie)

O prelegere publică în favoarea studenților insuficienti

Despre distribuția materiei în natură.

Elemente de crusta solidă, mări și atmosferă.

Elemente situate în corpurile cerești. Compoziția aeroliților.

Relația dintre proprietățile chimice și distribuția elementelor în natură.

Profesorul D. Mendeleev

18 ianuarie 1871 (Manuscris)

{Programe de prelegeri publice pe probleme generale de chimie, 1871}. Programul de prelegeri publice

Idealismul și filosofia științelor naturii: analiza corpurilor cerești, structura corpului; realismul lor. Forța greutății.

Despre fenomenele chimice ca formă de mișcare.

Conservarea greutății și a mișcării ca legi de bază ale științelor naturale. Diverse tipuri de mișcări și transformările lor. Fenomenele chimice ca formă specială de mișcări parțiale.

Mișcări parțiale în gaze.

Lumina și căldura care însoțesc arderea sunt rezultatul transformării mișcărilor chimice! Amestecuri explozive ca mijloc de transformare directă a mișcării chimice în mecanică.

Mișcările chimice în scoarța terestră ca sursă de formare a rocilor și a solului.

Modificări ale mișcărilor chimice la plante și animale.

Prelegere publică

Timp de 20 de ani lumina a ieșit din Sirius și totul este vizibil, totul este corect, totul fluctuează - acolo este viața veșnică.

Așa cum pe vremuri cântăreții trimiteau durere la pietre, la munți, așa și acum mișcarea este transferată de la animale la plante. Aroganţă

Fotocopie 27. Schiță autografă a „câmpului-bloc” în mijlocul perioadelor mari ale tabelului lung

pune un om prea sus, {de fapt} în el există un abis al neînsuflețitului, iar acum totul este vulgarizat la egalitate, două extreme - studiul oferă o cale de ieșire din ele.

Credința medievală în spiriduși, în fier, din care se forjează ace veșnic de aur, a trecut la noi.

Printre cele temporale, căutăm ceva etern – acum este o astfel de mișcare eternă. Acest etern a fost îndumnezeit și a constituit centrul învățăturilor filozofice. Și nu suntem străini de asta. Acum există

întotdeauna mișcare. Ei nu cred că un individ face ceva - probabil că ceea ce mișcă masele se manifestă în individ. Unde {ce} se mișcă individul crește, ceva din masă scade.

Ne este mai ușor să venim cu întrebări mari, generale, de exemplu. astronomie, în timp ce cele mai mici sunt mai dificile, de exemplu. fiziologie, structura corpului, boală.

Trebuie să fii capabil să tratezi cu răbdare fenomenele observate - în curând nu este discutabil, dar este și mai rău să nu tragi nimic.

Prelegere publică

Cunoașterea, deținerea completă a unui obiect constă în trei grade: 1) observarea, afirmarea unui fapt - văd, dar nu știu cum să o fac, de ce etc. corespunde unei descrieri, unui studiu al unui fapt. 2) Corelarea unui fapt cu altele este o lege, măsurarea îi corespunde. 3) Teoria este o legătură internă cu o viziune integrală asupra lumii: începe cu o ipoteză, se termină cu descoperirea teoretică a unor noi fenomene, concluzia dintr-o singură poziție. Aceasta corespunde prezicerii unui fenomen în acuratețea sa perfectă, descoperirii unor noi fenomene fără precedent. Astronomia, fizica sunt în această perioadă, chimia nu este încă. Animalul este doar prima fază. În al treilea aspect, opiniile sunt schimbătoare.

În mișcarea chimică, ca și în cristale, ca și în plante și animale, există selecție.

Există, de asemenea, mișcare într-un corp solid - expansiune, o schimbare a formei cristaline - sulf monoclinic în prismatic.

Gradații: păianjen descriptiv, sistematic.

Gr}W H

RO-RO

Grvsh ПI RO

rpjoM NI (tu iei 'ь I) R O 'RO'

RH

RH

0-16

OH #4.0201 oM;o*a,Hòi(

S 32

' Ût SOJSO'XIFU Cr 52 CrCiKrCliU 'û;

э

Se 78

F-19

c*f;kf.khF'

Cl 35, CIH QM,C ICIA >i αoH,αo·H4A<α«,

Fe 56 FeK'OjFeS: feb

K, Ar M'-e*. Pb

(,r\0?OHOM X'-SOtCO' V.

2

t-πχ,

luna 96

Mt>C!tMoS|MoOâ M'MoO*nMoU*

Te 125 ́I >í́) I' TeHlTtCÜTeO* TeO'Mj r«Mj

Mn 55

MflU MnO. MnO(__________ _

Br 80 Γ·κ<(ν BrIЦBrM.

RrU«M.BfAge

— Ru ¿04 RiO|RwCI' RttOIKuCl*

I 127 R'K <i' IH JAt JHO) IHOIЩЦKI

ιου

148

166

168

Co —69 CuX-C*X· WPSÜH· CqK*C)*

Rh=104

RltCI ÎRhCI» Rh'O'RhV RhA'Cj*

151

Hl 59 Cu 63 NιXí́M?'

NibO'AH'O

CuX,e«X'.C»H Cu'O.CwO. CuKCj»

Pd—106A g-108

PdlI.rdO. A. SOÏAk* mijpicp Acti.Ag'O.

PdK'C)· AgKCj·

Aĸ*ΐ́O1A«I

152

HS

W-184

4a;wci»U'\ K'UO'nWOJ)8 O'H» (►«(нoи

îj 240

MCi υoιυo'X» υo|M·υ·o;

210

1WO

212

IWf

Os-193 o»oțo»>po· o*ci;o$ci' O1K«C|·

Ir 195

K»lr€l*lrCI1 kci'ir'o:

Pt-197

Ptcrpto*

PtCl: H<.v PtH'Cj

24

248

'49l

Au-197

AuCÜAuLI ah'O;au'O.

AiiKCf

Fotocopia 28. Autograful lui D. I. Mendeleev pe pagina de titlu a jurnalului de lucru care conține programele prelegerilor publice (1870-71)

15*

Filosofia științei (de exemplu, chimia, filosofia științelor naturale) - Acesta este cel mai scăzut grad de cunoaștere, iar cel mai înalt este cel matematic. Matematică, fizică, astronomie. Chimia nu a atins această ultimă limită.

Două concepte se află peste tot: simetrie și simpatie.

Prelegere publică

Trei concepte din filosofia științelor: simpatie, simetrie și mișcare - sunt peste tot. Numai acesta din urmă este acum susceptibil de analiză matematică - există putere în ea. Imobilul se dovedește a fi mobil: mai întâi au mișcat pământul, apoi au văzut și au dovedit mișcare într-o rază de lumină, viața a fost întotdeauna considerată mișcare. Totul a reînviat, ca și în acele vremuri străvechi, când credeau miturile despre elfii care locuiesc în tot ce este pe pământ, mișcarea era întruchipată peste tot. Ceea ce credeau ei s-a adeverit acum.

Tifus, febră, ulcer = foc. Este un foc în interiorul corpului. Ars de microbi. Poeții sunt obișnuiți să spună – natura e moartă, calmă – dar știința a găsit mișcare peste tot; filozofii naturii spuneau: viața este peste tot.

În vremurile moderne, suntem mai mult loviți de rău, vorbim mai des despre asta; în trecut, avem doar amintirea binelui, pentru că este rar, se mișcă, trăiește.

(septembrie-octombrie 1871) (Manuscris)

{Programul prelegerilor publice despre chimie. 1872) Prelegeri publice

15 septembrie 1872

1) Legea necesității. Legea eternității materiei. Istoria ei. Creșterea în greutate a metalelor în timpul oxidării. Experiență cu oxizi, analiză - de unde profitul. Cunoașterea gazelor era deja acolo. Lavoisier a atras atenția asupra lor - descompunerea HgO. Experiență Lavoisier. Ecuații.

2) Gradele de calități (epnoy) nu erau încă cunoscute. Există un motiv pentru alchimiști, PbS. Din el Ag și Au, înnobilând, o eroare din studiu incomplet. Lavoisier. Corp simplu. Semne, ecuații. $CaCO_3$ sunt elemente, dar nu corpuri simple.

(Manuscris)

Extras din „Două lecturi publice despre spiritualism” date la 24 și 25 aprilie 1876.

[328J] Naturaliştii, însă, nu sunt străini, ci, dimpotrivă, este destul de comun să admitem ipoteze, la prima vedere nedovedite, fantastice, spirituale, preconcepute; astfel, de exemplu, au recunoscut viața în tot ce este mort, mișcarea în fiecare corp solid, în fiecare cea mai mică particulă de lichid, mișcări extrem de rapide înainte într-un atom de gaz. Pentru ei, acel [329} care este considerat nemișcat în cămin este reînviat. Ideea celei mai mici particule de materie în repaus este de neconceput pentru ei acum. Din vremea lui Newton însuși, ei nu se mulțumesc nici măcar cu asumarea atracției la distanțe, ei caută un mediu intermediar care să o explice. Acceptă și discută în mod liber cele mai diverse ipoteze care pot lumina conceptul de atracție și repulsie. Într- o particulă de materie, chimistul vede, ca și cum ar simți părți separate, organe independente și o legătură comună, părți; într-un cuvânt, pentru el este un întreg organism, care trăiește, se mișcă și interacționează. Toată munca chimiștilor este pătrunsă de asta și ei știu, totuși, că nu vor ajunge până la punctul de a izola și de a vedea această particulă, deoarece o celulă vegetală este izolată. . .

Fiecare este liber să accepte cutare sau cutare ipoteză sau să o respingă, dar nu orice om de știință și nu de fiecare dată vorbește ca o știință. Știința există separat de oamenii de știință, trăiește independent, este suma cunoștințelor dezvoltate de întreaga masă a oamenilor de știință, așa cum o anumită structură politică a unei țări este dezvoltată de masa oamenilor care trăiesc în ea. Știință cu autoritate, dar nu

eficienți [330] oameni de știință. Un om de știință poate și ar trebui să se bucure de autoritate numai atunci când urmează știința, la fel cum într-un stat bine organizat numai persoana care respectă legile se bucură de autoritatea puterii.

Pentru a explica un fenomen dat, este întotdeauna posibil să se facă multe ipoteze, iar recunoașterea uneia sau alteia dintre ele de către un om de știință sau altul este o chestiune de gust personal; dar în știință se întăresc, adică ipotezele științifice devin și apoi trec pe nesimțite în viață, în școală, în literatură, doar acelea care sunt

dotate cu o serie întreagă de studii acceptate de masa oamenilor de știință, la fel ca și cea care a dobândit. o anumită situație formală dintr-o țară devine lege.

(„Materials for Judgment on Spiritualism”, publicat de D. Mendeleev, Sankt Petersburg, 1876, tip „Public Benefit”, pp. 328 - 330)

Extras din articolul „Despre originea uleiului”

1876

[414] . . . Pe suprafața {pământului} s-au acumulat acele substanțe, ai căror vapori au o densitate relativă scăzută, și aici au avut loc și primii compuși. . .

În interior predominau substanțele pentru care densitatea vaporilor este mare și nu existau încă compuși acolo. Din aceste propoziții rezultă un corolar, care este și în concordanță cu alte date, și anume că corpurile simple cu o densitate mare de vapori, adică substanțe formate din elemente cu o greutate atomică mare și cu o greutate parțială mare, trebuie să se fi adunat în centru. al Pamantului. În abstract, este necesar să admitem posibilitatea unor astfel de temperaturi la care toate particulele complexe din punct de vedere chimic să fie distruse, simplificată până la punctul în care atomul și particulele devin identice. Și deoarece în acest caz - așa este legea lui Avogadro și Gerard - densitățile sunt proporționale cu greutatea particulei sau aici cu greutatea atomului, atunci în centrul pământului au fost colectate elementele.

polițiști cu mari, iar la suprafață cu greutăți atomice mici. Unele dintre cele dintâi erau și la suprafață și, invers, unele dintre elementele ușoare se aflau în apropierea centrului, dar cantitățile relative, cu predominanța, ar fi trebuit să fie determinate de mărimea atomilor. Această < ipoteza Z> este în concordanță cu faptul că acum elementele ușoare predomină pe suprafața pământului, până la calciu (Ca=40) inclusiv. Acestea sunt hidrogen, carbon, azot, oxigen, sodiu, magneziu, aluminiu, siliciu, fosfor, sulf, clor, potasiu, calciu, ale căror greutăți atomice variază de la 1 la 40. [După ce s-au îngroșat] trecând în stare solidă sau lichidă, [intrand in tot felul de interconexiuni,] aceste elemente nu dau o singura substanta care depaseste densitatea apei de mai mult de 4 ori. Majoritatea compușilor pe care îi formează sunt de mai puțin de 2-4 ori mai denși decât apa. Iar densitatea medie a întregului pământ, după cum se poate observa din observațiile și experimentele făcute de Maskelyne, Cavendish, Bailly, Reich și Cornu < și alții, depășește densitatea apei de cel puțin 5 ori. În consecință, în interiorul pământului predomină substanțele mai grele decât la suprafață. Și astfel de „substanțe” - aceasta este o concluzie directă a observațiilor - se găsesc numai între elemente cu o greutate atomică mare. Acest ultim rezultat al observațiilor este de acord cu ideea naturii forțelor care acționează între atomi. Așadar,

acum, de la bun început, părțile interioare ale pământului conțineau predominant substanțe cu o greutate atomică mare, la fel cum predomină la suprafață substanțele cu greutăți atomice mai mici.

(„La Revue scientifique de la France et de l'etranger”, seria a 2-a, 1877, 3 noiembrie, nr. 18, p. 414)

5η

FRAGMENTE

DIN CURSUL DE CHIMIE TEORETICĂ „SOLUȚII”, CITIT ÎN 1873/74

1875

Din secțiunea „Soluții de solide”

Se știe că la o anumită concentrație, soluțiile se solidifică complet, reprezentând un corp omogen. Aici avem, parcă, un anumit compus chimic capabil să-și schimbe starea chimică, să treacă de la lichid la solid fără a se schimba chimic. Acesta din urmă este dovedit de faptul că, dacă topim o parte dintr-o astfel de soluție solidificată, atunci compoziția sa se dovedește a fi identică cu compoziția părții solidificate și cu soluția luată pentru experiment.

Cercetările lui Mendeleev se referă, de fapt, la soluțiile de NaCl, față de care a constatat că în masa înghețată se găsește un anumit compus chimic: NaCl + $10H_2O$; trebuie remarcat faptul că această cantitate de apă cristalizată este tipică sărurilor de Na în general. Acest fenomen de solidificare completă a soluției este analog cu fenomenul de topire a sării, deși în unele cazuri există o diferență. Și anume, prin topirea sării Glauber, nu este niciodată posibil să o treci în stare lichidă fără a-i schimba compoziția: se descompune într-o sare anhidră și un hidrat, care este capabil să producă soluții suprasaturate. Dar, pe de altă parte, Na_2GO_3 se topește fără a se descompune; întrucât această sare este o combinație definită, prin analogie, aceasta servește ca dovadă a unei combinații chimice definite de sare cu apă într-o soluție solidificată.

Există anumite motive de a crede că în timpul descompunerii sării Glauber, hidratul care formează o soluție suprasaturată conține mai mult de 10 părți de apă cristalină; în formă solidă, un astfel de compus nu s-a obținut. Din aceasta putem concluziona că formarea de soluții nu se bazează pe formarea doar a acelor hidrați care sunt cunoscuți în formă solidă...

Dacă dependența dintre oricare două fenomene este determinată de o singură lege, atunci ea este exprimată printr-o linie curbă regulată (după cum urmează din multe studii), care poate fi exprimată printr-o ecuație; în cazul în care dependenţa este supusă multor influenţe se obţine o curbă foarte complexă, astfel încât pentru unii nu s-a găsit încă o expresie analitică. Astfel de linii reprezintă multe curbe și puncte proeminente...

Din secțiunea „Teoria soluțiilor”

Nu există niciun motiv pentru a face o asemenea distincție între fenomenele fizice și chimice precum o face Dossios.® Dimpotrivă, faptele indică faptul că nu există o graniță între aceste fenomene, astfel încât nici acum în unele cazuri nu se știe care dintre aceste două. forţelor produce un fenomen cunoscut. O astfel de dificultate apare, printre altele, în explicarea cauzei curentului galvanic. Într-adevăr, în prezent, fenomenele chimice sunt considerate a fi acelea în care atomii se mișcă în interiorul particulei. Acest lucru se întâmplă atunci când două corpuri sunt unite, când atomii unui alt corp intră în particulele unuia. Dar aceasta din urmă nu este o condiție necesară pentru schimbarea particulelor corpului; uneori o substanță își schimbă structura fără a lua în sine atomii altui corp (de exemplu, în corpurile izomerice). Aceste din urmă procese sunt numite și chimice. Revenind acum la curentul galvanic produs de contactul cuprului cu zincul, știm că singura cauză a acestuia sunt modificările moleculare care au loc în metale. Ce fel de proces va fi: chimic sau fizic? De obicei se numește fizică, dar poate fi numită pe bună dreptate chimică. Aceeaşi ambiguitate există și pentru explicația tranziției apei în gheață; de obicei se presupune că acesta este un proces fizic, dar particulele de gheață sunt construite diferit de particulele de apă; prin urmare, la fel de bine putem numi această tranziție un proces chimic. Trecerea sulfului de la o stare solidă cristalină la una amorfă

prezintă aceeaşi dificultate pentru rezolvarea întrebării anterioare.

Și, în sfârșit, însuși conceptul de procese fizice exclude existența acestora. Acum ei numesc procese fizice acelea care sunt însoțite de mișcarea particulelor în sine, și nu de o schimbare a structurii lor. Dar în acest caz nu vor exista deloc procese fizice, deoarece toate fenomenele de încălzire, topire etc. se datorează unei modificări a particulelor și, prin urmare, sunt procese chimice.

Faptul că procesele fizice afectează într-adevăr particula în sine se poate observa din faptul că corpurile sunt descompuse prin intermediul temperaturii ridicate. Într-un cuvânt, împărțirea tuturor proceselor în fizice și chimice este insuportabilă. . .

Luați în considerare acum aplicarea disocierii la explicarea compușilor moleculari. Compușii moleculari sunt compușii a două particule complet saturate într-una; de exemplu, conectarea unei particule de sare cu o particulă de apă (cristalizare).

La fel ca în disocierea unui anumit compus chimic, acesta din urmă constă din atomi separați, parcă independenți, deci în compușii moleculari întâlnim prezența simultană a două particule separate; prin urmare, există o analogie între un corp în stare de disociere și compușii moleculari. Dezintegrarea mai ușoară a acestuia din urmă indică și această asemănare.

Vedem, așadar, că conceptul de disociere este aplicat în mod satisfăcător multor combinații de corpuri. Să vedem acum dacă o putem aplica și la explicația dizolvării. Acestea din urmă, în esență, sunt similare cu compușii moleculari, iar compușii cu apă de cristalizare pot servi ca o tranziție între ei. Asemănarea lor constă în faptul că, în ambele tipuri de compuși, particulele deja formate complet sunt combinate; aici două sisteme de atomi se unesc într-o singură mișcare comună. Nu există o graniță clară între compușii moleculari și anumiți compuși chimici. De obicei, diferența dintre ele

se află în capacitatea diferită de a se descompune sub influența temperaturii ridicate.

Acesta este fundamentul principal, dar este de nesuportat. Cunoaștem mulți compuși moleculari care trec în abur fără descompunere (HG1 și H_2O) și mulți compuși chimici care se descompun atunci când sunt încălzite. Prin analogie, această concluzie poate fi dedusă cu privire la soluții. Compușii moleculari nu reprezintă întotdeauna combinația doar a două particule - poate apărea și între multe, dintre care vedem un exemplu în combinarea anumitor săruri cu mai multe părți de apă. Cu astfel de compuși, aparent, poziția particulelor atașate la particulele atașate joacă un rol important. În funcție de faptul dacă numărul primelor particule este par sau impar, locația acestora din urmă față de particulele principale va fi fie simetrică, fie nesimetrică.

(„Soluții. Un curs de chimie teoretică, citit în 1873 (74), litograf, ed., 1875)

Gn

• FRAGMENTE DIN „CULEGERI DE CHIMIE TEORETICĂ, CITEȘTE LA CELE MAI ÎNALTE CURSURI PENTRU FEMEI” 1886/87.

{Din prelegerea 1}

Nu există nicio îndoială că materia nu este în repaus, dar este în mișcare invizibilă. Prin urmare, statica nu există, vorbind de o stare internă. Pentru a obține o imagine clară a ceea ce se înțelege prin

denumirea de statică chimică, voi folosi o similitudine care nu este doar o configurație; Adică, sistemul nostru solar, după cum știți, nu este în repaus. Pe măsură ce soarele însuși se rotește, planetele se învârt în jurul lui și sateliții lor în jurul lor.

Toată această mișcare a fost susținută de secole și există dovezi că înainte mergea la fel ca acum și că acesta este un echilibru, asemănător cu starea statică în care se află materia, când nu există odihnă neschimbătoare, ci static este relativ. Pentru a ne imagina un fenomen chimic în esența lui, trebuie să ne imaginăm un alt sistem asemănător înaintând către sistemul solar prin forțe externe până când vine în contact cu acesta (acest sistem trebuie să fie la fel de nestatic ca și sistemul solar, dar la fel de în echilibru), atunci ar avea loc o perturbare și din cele două sisteme s-ar forma un nou sistem, care nu ar fi altceva decât un nou compus chimic. În esență, nici atunci nu ar fi odihnă și acum nu există, dar a existat perturbare în interval și doar acest proces intermediar va fi dinamic în sens chimic. Prin urmare, împărțind întreaga doctrină a relațiilor chimice în relații statistice și dinamice, am considerat necesar să spun că aici conceptul de statică este un concept relativ. . . .

Ideile noastre statice despre compoziția și structura materiei provin din relații dinamice. Prin urmare, sub denumirea de statică chimică nu trebuie să se înțeleagă o stare de repaus și echilibru imobil; dacă poate fi subînțeles, atunci este un echilibru asemănător cu cel în care se află sistemul solar. Și acord o atenție deosebită faptului că ideea unui caracter chimic despre materie și relațiile sale este explicată foarte semnificativ atunci când [acest] paralelism între structura internă a materiei în părțile sale imperceptibil de mici și structura universului în forma structurii sistemului solar va rămâne în cap. Unul este infinit de mic, încât nu îl putem vedea, celălalt este infinit de mare, încât doar cu ochii minții îl putem vedea. Nici microscopul, nici telescopul, nici instrumentul care amplifică organele externe ale observatorului nu este în măsură să demonstreze tipurile de mișcare și stări ale materiei, care, fără îndoială, devin {accesibile} ochiului mental sau celui de-al șaselea simț. organ cu care este echipată fiecare ființă rațională. De aceea

toată expunerea noastră ulterioară va fi împărțită în statică chimică și dinamică chimică. În statică, vom atinge în primul rând ceea ce se numește compoziția corpurilor, iar apoi relația acestei compoziții cu proprietățile fizice ale materiei, în timp ce în dinamică vom găsi o expunere a acelor procese sau a acelui tip de mișcare care are loc într-un proces chimic.

[Din cursul 2}

În statica chimică, în primul rând sunt acele concepte de bază pe care Lavoisier le-a introdus în știința noastră, și anume: ideea de constanță și eternitate a materiei, adică că aceasta nu se schimbă în masă sub nicio modificare și ideea de corpuri simple. Aceste două baze sunt puse în bazele cunoștințelor despre chimia modernă. Primul dintre acestea nu a suferit nicio modificare de la înființarea lui Lavoisier, iar datorită noilor cercetări s-a consolidat din ce în ce mai mult și este încă fără îndoială, în ceea ce privește al doilea concept - conceptul de corpuri simple, această idee merită luată în considerare. Voi face. Având în vedere faptul că de pe vremea lui Lavoisier acest concept a suferit schimbări foarte mari și încă ridică îndoieli, voi spune câteva cuvinte despre natura corpurilor simple.

Inițial, conceptul de corpuri simple era pur empiric. Lavoisier spunea că prin divizarea corpurilor ajungem la astfel de părți care nu sunt supuse descompunerii și le numim corpuri simple. A fost extrem de precaut în această privință și, deși a văzut clar că astfel de substanțe pământești precum varul, oxidul de sodiu caustic etc., sunt substanțe îndoielnice, a spus că ar trebui considerate corpuri simple până când ne vom răspândi. Prin urmare, mulți ani mai târziu, multe dintre corpurile recunoscute de el drept simple au fost clasificate drept complexe. Devi a demonstrat că multe substanțe pământești sunt corpuri complexe, compuși de oxigen ai metalelor speciale. Nu mă voi opri asupra istoriei acestui lucru, pentru că ești destul de conștient de acest lucru din cursul unui experimentat

chimie, dar deși mă voi opri în câteva cuvinte asupra unui exemplu, care a oferit multă vreme o bază directă pentru concepția empirică a corpurilor complexe, la fel ca și a celor simple. Cazul a vizat uraniul și compușii acestuia, din care oxidul de uraniu, care este obținut din compuși ai uraniului prin acțiunea agenților reducători, precum cărbunele, a fost inițial luat pentru uraniul metalic; apoi compușii oxidului de uraniu au fost exprimați ca compuși ai unei substanțe recunoscute ca un simplu corp metalic – uraniul. Ulterior, cercetarile lui Peligot au aratat ca prin incalzirea in curent de clor a unei substante confundata cu uraniu metalic cu carbune se obtine un compus clorurat volatil, din care clorul poate fi indepartat prin actiune asupra Na si se obtine uraniu metalic care, oxidat, da substanța care a luat inițial pentru uraniu. În consecință, ceea ce se numea un corp simplu s-a dovedit a fi un corp complex. Acest exemplu este cu atât mai caracteristic cu cât acest grup, care conține uraniul metalic adevărat și oxigenul, care anterior a fost luat pentru uraniu metalic, apare ca un radical complex care trece de la un compus la altul. Din toate acestea, este clar că o definiție simplă, empirică, a corpurilor simple ca ted, care nu a fost încă rezolvată, este un motiv de îndoială. Se poate spune că corpurile pe care le considerăm simple ni se par așa doar pentru că nu avem mijloacele să le descompunem în părți

componente. Acesta este punctul de plecare pe baza căruia se bazează ideea că conceptul de corpuri simple este ceva artificial, corespunzător stării moderne de cunoaștere, dar nu și naturii. În acest sens, ar trebui să se acorde atenție două clase de gânduri care există. În opinia multora, există o materie simplă, care nu mai este împărțită și din care corpuri simple se obțin prin combinare într-un anumit fel. Acest tip de concept este mai comun. Pe de altă parte, există concepte prin care avem doar aleatoriu o combinație cunoscută de corpuri simple și există mai multe corpuri simple, o combinație necunoscută a cărora produce toate corpurile simple cunoscute nouă. Știți că este posibil să expuneți complexul

corpurile la o sumă întreagă de modificări fără a schimba nucleul în ele, adică există așa-numiții radicali. Este suficient să luăm ca exemplu sinorodul, amoniul, etilul etc., pentru a vedea că o astfel de îndoială asupra naturii corpurilor simple are analogii în suma datelor chimice cunoscute. Astfel, există o îndoială involuntară și, în principal, punctul de plecare al doctrinei chimice. Totul se bazează în prezent pe informații chimice deja obținute și, deoarece se străduiesc să determine natura corpurilor complexe ca produs definit al combinației de corpuri simple, atunci, în consecință, dacă există inexactități în baza definiției corpuri simple, atunci întreaga structură a structurii chimice ar fi tremurată. Dar, în realitate, cazul este mai puternic decât pare la început. Voi trece mai târziu la acest subiect, dar mai întâi consider că este necesar să ating acea diferență profundă, importantă, care trebuie să stea între conceptul de corp simplu și element; adesea în cuvinte sunt amestecate între ele și, prin urmare, este necesar să înțelegem diferența lor. Când Lavoisier a stabilit bazele conceptelor sale chimice, atunci multe dintre legile care au fost descoperite ulterior nu au fost cunoscute. Cel mai important rol în acest sens îl au descoperirile lui Dalton în Anglia și Gay-Lussac în Franța privind formarea anumitor compuși chimici. Cunoașteți, desigur, această lege, care a stabilit relațiile în virtutea cărora s-a întărit suma conceptelor, care se îmbină în reprezentarea generală a structurii atomiste a materiei.

Doctrina atomistă a fost și în antichitate, dar pur ca metafizică. Mintea, jucându-se, și-a pus problema dacă materia este împărțită la infinit sau nu. Dintre aceste două presupuneri, consecințele vor fi diferite și, prin urmare, metafizicienii antichității au judecat acest lucru diferit. Dar doctrina atomistă modernă nu provine de acolo. La fel ca în analiza fenomenelor mecanice și fizice și în considerarea figurilor geometrice, se împarte o curbă continuă sau un timp în care a avut loc o cădere sau o mișcare a corpurilor, mental, de dragul confortului analizei, în părți arbitrar mici. , exact în același mod pentru comoditate

reprezentările naturii materiei o împart în părți. Sau, așa cum o curbă este reprezentată ca fiind compusă din linii drepte infinit de mici, tot așa corpul este împărțit în părți numite atomi. Aceasta este o metodă de cercetare atât de convenabilă, atât de importantă din punct de vedere istoric, încât este reținută în studiu. Deci, când vorbim de atomi, nu vom înțelege prin acest cuvânt ce au vrut să spună metafizicienii, nu ceva indivizibil, ci ceea ce, în condiții date, pare a fi indivizibil. La fel, atunci când discutăm despre sistemul solar, planetele apar indivizibile și indivizibile când luăm în considerare acest fenomen, deși știm cât de uriașe sunt și într-adevăr divizibile mecanic; dar avem dreptul, discutând această chestiune, să-i considerăm indivizibili, atomi în sensul nostru al cuvântului. Se știe că ideea de atomi se bazează foarte puternic pe legea relațiilor chimice definite, la care va trebui să revin mai târziu când vorbesc despre soluții și alți compuși chimici nedeterminați. După ce a admis structura atomică a materiei, conceptul de corpuri simple și complexe capătă un sens complet diferit.

Conceptul de corp simplu va fi transferat la conceptul de atomi simpli, iar un corp complex va fi compus din mai mulți atomi simpli diferiți. . .

Cărbunele, grafitul și diamantul au aceeași natură atomică, dar nu aceeași constituție; în același mod, sulful, oxigenul etc., au modificări diferite cu proprietăți diferite datorită grupării diferite a acelorași atomi. Grafitul și diamantul sunt corpuri simple, iar carbonul este un concept abstract despre elementul care este conținut în aceste corpuri, sau despre acel element neschimbat care intră într-o serie de compuși C. Un element reprezintă un concept abstract, este tocmai acea substanță omogenă. ai căror atomi sunt incluși ca corpuri simple și complexe. Și de îndată ce ne oprim asupra acestei idei, asupra acestei diferențe dintre conceptele de corp simplu și element, atunci informațiile menționate mai sus despre capacitatea corpurilor simple de a se descompune în continuare capătă o semnificație cu totul specială. Totuși, apare o întrebare: materialul este omogen?

riya sau eterogene, adică atomi, elemente constitutive și corpuri simple, pe care chimia le recunoaște, fie că sunt acelea care sunt de natură diferită sau par a fi compuse dintr-o singură substanță. Întrebarea este, există multe elemente sau există o chestiune comună? S-au făcut eforturi pentru a clarifica acest lucru din diferite unghiuri. Și în prelegerea de astăzi, vreau să vorbesc despre acele încercări care au încercat să demonstreze că materia este omogenă și conceptul de corpuri simple este un concept artificial. Nu mă voi opri mult timp asupra acestui lucru, ci voi atinge doar două tipuri de cercetări, care în acest sens au o importanță istorică, și anume ipotezele lui Prout și Lockyer.

Conform ipotezei lui Prut, toate corpurile simple nu sunt altceva decât o combinație de atomi de hidrogen. .

Când mai târziu adepții lui Prut s-au convins că o astfel de reprezentare nu a rezistat criticilor experimentale, au fost gata să fie de acord că toate corpurile simple și hidrogenul sunt compuse din materie necunoscută nouă. Prut și adepții săi s-au bazat pe raportul numeric care se vede în dimensiunea atomilor corpurilor simple. Dacă examinăm o multitudine de corpuri, vom descoperi că raportul dintre greutatea atomilor, la cea mai atentă examinare, se exprimă în numere întregi simple. Deci, în apă există 8 părți de oxigen pe o parte în greutate de hidrogen, în alumină 2x27Al per 3x160. Întrebarea este: aceste numere au sau nu fracții? Dacă nu au fracții, atunci putem spune că toate corpurile simple constau din H. Dacă reprezintă fracții, atunci întrebarea este dacă aceste fracții nu reprezintă o anumită comensurabilitate, de exemplu, V3 și 2/3 sau % unitate? Atunci s-ar putea spune că corpurile simple constau dintr-o astfel de materie de bază, a cărei greutate a unui atom este % sau 2/3 din greutatea unui atom de hidrogen. Prin urmare, această problemă trebuie rezolvată. Căci metoda științei naturii este de a reduce întrebările care par insolubile din punct de vedere abstract în părți ale întrebării care sunt supuse unei investigații precise. Mintea obișnuia să creadă că poate ieși din totul de la sine. Ei spun: cunoaște-te pe tine și vei ști totul.

Dar știința naturii este importantă pentru că caută să găsească modalități în verificarea externă a pozițiilor sale. Dacă atingem verificarea ipotezei Prut, atunci totul se reduce la dimensiunea atomilor, iar acuratețea determinării acestei valori depinde de circumstanțe cu totul diferite, nu numai de, ca să spunem așa, pur muncă, să nu piardă nimic. la cântărire, să se țină cont de corecția pentru cântărit în aer, dar și de aspecte pur exterioare, precum instrumentele cu care trebuie să se ocupe. În scopuri chimice, au fost folosite anterior aceleași cântare ca cele folosite pentru cântărirea obiectelor obișnuite, dar acum există cântare în care precizia este adusă la limitele posibile. La vremea lui Lavoisier era posibil să se determine 1/10000 de părți doar aproximativ, în practică a fost greu de determinat Vyoooo și 1/1C00 părți, iar în prezent acuratețea determinării depășește părți pe milion, iar Vyoooo este ușor de observat. În consecință, gradul de precizie pentru greutăți atomice este o valoare condiționată, dar este posibil să se țină cont de posibila eroare care apare. Această materie este predată la cursul de matematică; dar trebuie să știți că este posibil să verificați din nou eroarea.

În primul rând, {pentru} fiecare dintre acțiunile din care este compus rezultatul, se poate deduce care va fi eroarea; astfel, de exemplu, în

analiză este necesar să se cunoască gradul de eroare în precipitații, corecția pentru cântărire în aer etc. Dar există o altă metodă, care se folosește și mai des și constă în înmulțirea numerelor și a numărului de observatii si in compararea numerelor individuale rezultate . Dacă facem o serie întreagă de observații și într-un număr iese eroarea cu +, iar în celălalt cu -, atunci ca urmare, având multe date, putem obține o medie din ele, cu o eroare mult mai mică. . Și luând în considerare diferența dintre observațiile individuale, este posibil să se obțină magnitudinea întregii erori pentru rezultatul final. Astfel, în determinarea greutăților atomice în două moduri, se poate afla eroarea pe care o avem într-un număr dat și putem spune că numerele găsite sunt concluzionate.

sunt găsite în numerele găsite cu un plus și un minus de aceeași eroare.

Pentru testarea ipotezei Prutului au fost efectuate numeroase experimente, dintre care cele mai importante din punct de vedere al rezultatelor obținute în acuratețe au fost făcute de profesorul din Bruxelles Stas, care pentru mai multe corpuri simple și anume pentru argint, potasiu, sodiu, litiu, brom. , clorul, iodul și altele, au făcut determinări ale mărimii greutății atomice în raport cu oxigenul și hidrogenul și au constatat în mai multe moduri că, contrar ipotezei lui Prut, dimensiunea atomilor nu este în niciun fel exprimată nu numai prin numere întregi, ci și prin proporție. cantități. Nu există un corp simplu a cărui mărime ar putea exprima greutățile atomice ale corpurilor pe care le-a studiat; astfel încât de când (s-a întâmplat în urmă cu aproximativ 20 de ani) această cercetare a fost finalizată, ideea de a rezolva conceptul de natură a corpurilor simple în modul în care și-a dorit Prut să realizeze a fost complet abandonată. Nu voi intra în acele ultime încercări care s-au făcut în acest sens, pentru că esența problemei rămâne până astăzi în forma în care a fost lăsată de lucrările lui Stas și voi trece la o altă metodă, cu ajutor al căruia s-au gândit să demonstreze că conceptele de corpuri simple sunt concepte artificiale.În anii 60 s-a născut un nou tip de observaţie - spectrală și ca urmare a faptului că observațiile spectrale au făcut posibilă înțelegerea compoziția corpurilor cerești, a apărut gândul: dacă acest tip de observație ar fi folosit pentru a determina natura corpurilor simple. Au existat încercări șocante de multă vreme, dar acum aproximativ 10 ani, în mâinile lui Lokier, aceste observații au format o întreagă doctrină, pe care o voi transmite pe scurt. Știți, desigur, că există două tipuri de spectre: în primul rând, spectre luminoase, care sunt emise de particulele incandescente ale corpurilor și, în al doilea rând, spectre de absorbție, care depind de trecerea luminii printr-un mediu care ar emite el însuși un spectrul dacă ar fi fierbinte. Kirchhoff a arătat că un mediu care reține razele cu un indice de refracție cunoscut emite majoritatea acelorași raze atunci când este încălzit. În consecință, un mediu care emite lumină, atunci când razele trec prin el 16*

dă linii întunecate pe spectru, asemănătoare celor Frauenhofer și care pot fi observate în multe soluții incolore când se uită prin ele, de exemplu, la o lumânare. În spectrul solar, vedem linii de absorbție întunecate, în funcție de faptul că nucleul solar emite, deși este un spectru continuu, ca lichidele și solidele fierbinți, dar soarele este înconjurat de o atmosferă în care există perechi de corpuri simple. acea întârziere (adică, absorb) unele linii, motiv pentru care există benzi întunecate, care arată direct natura corpurilor din atmosfera solară. Dar atmosfera solară poate fi judecată nu numai după liniile întunecate ale spectrului. Dacă tubul al spectroscopului este îndreptat către marginea soarelui, atunci puteți obține raze de lumină care trec doar din atmosferă și se dovedește că se extinde cu mult dincolo de soare. Ușor încălzit, este vizibil doar în timpul unei eclipse de soare, când formează acele proeminențe care se cunosc la observarea unei eclipse de soare.Se poate dovedi că în această atmosferă există aceleași corpuri simple, care în spectrul solar sunt recunoscute prin linii întunecate.Privind aceste linii întunecate și luminoase, Lockyer a pus înaintează mai multe împrejurări, pe care le-a interpretat în aşa fel încât să arate descompunerea trupurilor simple cunoscute nouă. Nu pot intra în detalii aici și doar rezuma pe scurt. În primul rând, el a insistat că unele corpuri simple, precum stronțiul, calciul etc., au anumite linii care sunt identice între ele. Studii ulterioare au arătat că aceste linii sunt într-adevăr apropiate, dar nu identice. Deci, doar inexactitatea instrumentelor pe care le avea Lockyer i-a dat motive să ajungă la această concluzie. Curând au observat o împrejurare demnă de atenție. El a descoperit că, atunci când sunt observate la soare, în special la marginile diferitelor sale pete și proeminențe, unele corpuri simple păstrează anumite linii, în timp ce altele dispar. La urma urmei, spectrul multor corpuri simple este format din mai multe linii, iar altele - din câteva sute de linii vizibile. Lockyer susține, și se dovedește a fi adevărat, că atunci când observă spectrul discului solar, unele dintre {liniile}

rămâne și celălalt dispare; în alte cazuri, primul dispare, în timp ce al doilea rămâne, iar uneori întregul spectru dispare. Lockyer argumentează în acest fel: un corp dat este descompus în două părți, prin urmare ceea ce numim un corp simplu nu este altceva decât un corp format din principii descomponabile la temperatura solară. Deoarece nu avem o temperatură atât de ridicată, care se măsoară nu cu unul sau două, ci cu zeci de mii de grade, adică nu putem face astfel de descompunere ca soarele, el ar putea presupune că substanțele care sunt indecompuse pentru noi pot fi asezat la soare. În acest sens, trebuie acordată atenție instrucțiunilor lui Zellner. El a investigat problema nu numai din punct de vedere experimental, ci și din punctul de vedere

al analizei fenomenelor și a arătat că intensitatea luminii, densitatea luminii, pot fi diferite. Într-adevăr, pentru a vedea spectrul, este necesar să existe tensiune luminoasă, altfel nu o vom vedea, prin urmare, dacă o vedem, atunci aceasta depinde de luminozitatea mai mare sau mai mică a liniilor spectroscopice. Zellner a arătat că această vizibilitate a liniilor este determinată de temperatura și grosimea stratului în care se menține această temperatură. În plus, se știe că același corp la temperaturi și presiuni diferite are departe de aceleași spectre. Prin urmare, este clar că la granița soarelui, precum și în norii săi care alcătuiesc petele sale, temperatura și grosimea stratului nu vor fi aceleași, motiv pentru care unele linii vor fi vizibile, iar altele nu . Deci, această circumstanță explică ceea ce Lockyer a considerat ca fiind descompunerea corpurilor simple.

[Din cursul 3}

Dacă o pată solară este observată spectroscopic, atunci se observă că o parte a spectrului rămâne nemișcată, în timp ce cealaltă s-a deplasat la dreapta sau la stânga. Aici, făcând numeroase observații în acest sens, Lockyer a dat chiar argumentul pe care l-a înaintat pentru convingerea că corpurile simple sunt descompuse la soare. Se știe de mult timp că spectrul fierului este foarte complex, adică conține sute de linii spectrale, foarte

bine studiat de Kirchhoff. Acest spectru se repetă în toate nuanțele de pe spectrul solar în liniile Frauenhofer. Prin urmare, prezența fierului în soare este fără îndoială. Lockyer a observat că foarte des, deși nu întotdeauna, doar o parte din acele linii Frauenhofer care aparțin fierului se deplasează în lateral, la dreapta sau la stânga; cealaltă parte rămâne pe loc. El a spus că acest lucru se poate întâmpla numai cu descompunere. O componentă este supusă mișcării, participă la mișcare; celălalt rămâne nemișcat pe loc. Pentru prima dată, aceste tipuri de observații par inexplicabile și necesită o nouă ipoteză pentru a le înțelege. Dar chestiunea, în esență, este mult mai simplă decât i se părea lui Lockyer și devine clară după instrucțiunile date de Kleiber. Aceste indicații se bazează pe observațiile și investigațiile lui Zellner, la care am menționat, că luminozitatea liniilor Frauenhofer este determinată de temperatura și grosimea stratului luminos care dă spectrul. La urma urmei, ideea este aceasta: imaginați-vă o masă vaporoasă de benzină în mișcare a soarelui, care emite lumină din straturile sale suprapuse concentric. Mișcarea care există și produce erupția soarelui sau proeminența are loc ca fenomen atmosferic, când într-un spațiu vast, când într-unul restrâns. Așa cum furtunile sau ciclonii sau alte fenomene atmosferice există doar pe o parte a suprafeței pământului, tot așa pe o parte a masei solare are loc o mișcare atmosferică care este îndreptată fie spre noi, fie departe de noi și are loc în direcția razei. al Soarelui. Dacă da, atunci vom primi lumină care vine nu numai din acest strat în mișcare, ci și din corpuri care sunt nemișcate. Fierul se găsește și în părțile profunde ale masei solare și în straturile superioare ejectate în

timpul protuberanțelor. În consecință, spectrul pe care îl vedem pentru fier este un set de spectre de diferite grade de luminozitate situate la diferite adâncimi. Dintr-un spectru, o linie spectroscopică va fi mai strălucitoare, din alta, alta, deoarece observațiile Zöllner au arătat că una

iar același corp prezintă spectre diferite, în funcție de temperatura și presiunea gazului la care îl observăm. Nu numai pentru azot, ci și pentru clor și alte substanțe, spectrul se modifică, în funcție de temperatura la care se află substanța încălzită. În consecință, ne ajung din diferite părți ale masei solare diferite spectre suprapuse unul altuia, care au temperaturi diferite în diferitele lor straturi concentrice, iar totalitatea reprezintă spectrul de fier pe care îl observăm în liniile Frauen-Gopher. Prin urmare, o parte a spectrului poate rămâne staționară, deoarece corespunde unui strat care nu este în mișcare, în timp ce cealaltă parte, corespunzătoare unui strat în mișcare, se mișcă. În esență, după cum notează Kleiber, este foarte important ca în unele cazuri unele linii spectrale să se extindă pur și simplu, adică să rămână pe loc și, în același timp, să se extindă fie la dreapta, fie la stânga, spre marginile roșii sau violete ale spectru. Acest lucru se datorează faptului că în stratul care dă linii colorate, există o parte a stratului în mișcare și o parte într-o stare calmă. În consecință, această latură a dovezii lui Lockyer nu poate fi solidă, adică nu poate fi recunoscută pe baza deplasării unei părți din liniile de fier din complexitatea acestui corp simplu. Astfel, am spus două încercări principale de a respinge ideea existentă de corpuri simple. S-a dovedit că ele nu au putut fi reținute, adică ar trebui să rămânem cu conceptul de elemente și corpuri simple în condiții de diviziune fizico-mecanică accesibilă și în orice alt aspect al diviziunii materiei. Dar aici gândirea se întoarce involuntar la unitatea materiei, adică gândul revine la conceptul că totul este divers pentru noi doar pentru că nu știm cum să împărțim această diversitate. Nu numai în vremurile dominației conceptelor metafizice, ci și în vremurile dominației cunoașterii experimentale, unul și același gând se repetă. Motivul pentru aceasta constă în gândirea fundamentală care se găsește atât în filozofie însăși, cât și în știința naturii, care nu este altceva decât un fel de filozofie. Gândirea filozofică revine constant la același lucru, pentru că trece de la contemplarea diversității

ziya în natură la ideea de unitate și unitate este principiul rădăcină, care este căutat întotdeauna și peste tot. Când gândul este împrăștiat în multe detalii, este perfect legitim să lupți cu ardoare pentru unitate. Dar dacă, ca și în știința naturii, unitatea este acum, ca să

spunem așa, deja în multe cazuri demonstrată în cele mai înalte moduri, când, de exemplu, unitatea, să spunem, cel puțin a materiei care se află în fața ochilor noștri, în mâinile noastre și peste tot în univers este dovedit fără îndoială, atunci când și în alte cazuri, generalizarea unității este, de asemenea, confirmată, de exemplu, deoarece gravitația și căderea corpurilor pe pământ, iar cauzele mișcării luminilor se dovedesc a depinde pe aceleași legi, atunci când, astfel, această idee de unitate este confirmată peste tot, iese și demonstrează din diferite părți, atunci poate că este timpul și timpul să ne punem o altă întrebare: la urma urmei, dacă totul este una și unul, atunci nimic altceva nu va ieși din unitate, în afară de unitate. Este de înțeles, așadar, că gândirea filozofatoare nu poate concepe că odată cu unitatea condițiilor și a relațiilor ar rezulta diversitatea care ne lovește; cum să înțelegem această diversitate în raport cu lumea materială, când să admitem unitatea? Unitatea materiei este axioma timpului prezent. Unde este rădăcina diversității care se găsește în lumea din jurul nostru? Cu alte cuvinte: dacă gândirea filosofică obligă pe cineva să caute cauza unității uniformității, atunci trebuie, de asemenea, să forțeze să caute cauza diversității. Iar diversitatea devine posibilă dacă permitem, pe lângă unitatea generală, asemenea grade de diferențe care există între corpurile simple. Recunoscând corpurile simple ca ultimele fațete ale divizibilității, ale materiei, înțelegem că, chiar dacă erau puține corpuri simple, din ele se poate obține o varietate uriașă. Chimia oferă multe exemple în acest sens; astfel, câteva elemente - oxigen, carbon și azot - sunt suficiente pentru a avea numeroși compuși organici. Așadar, mi se pare că dorința de a găsi unitatea materiei, atât de des repetată în istoria științei, nu este altceva decât o rămășiță a acelei ere a gândirii, când era necesară în unitate, deci

a spune, a convinge oamenii și nu era nevoie să înțelegem diversitatea. În prezent, este nevoie să înțelegem diversitatea corpurilor simple. Acest lucru este suficient explicat în raport cu lumea materială. Dar chiar dacă admitem, așa cum trebuie să facem pe baza tuturor informațiilor disponibile, dacă admitem că natura corpurilor simple este diferită, că ele nu se schimbă unele în altele, trebuie totuși să ne uităm în mod destul de legitim și destul de amănunțit. pentru legi generale privind elementele şi corpurile simple. Această străduință este determinată de ideea generală că și în diversitate trebuie să existe (chiar dacă corpurile simple reprezintă diverse substanțe) subordonarea câtorva legi sau concepte generale, această diversitate este determinantă, deoarece străduința de individualism duce la lipsa unui strict. intelegerea lucrurilor. Atunci putem spune că nici individul nu este legea lui, adică judecata finală. Un subiect sau un obiect urmează de fapt anumite legi și nu există nicio posibilitate de a vă abate de la ele în timp ce vă prezentați individualitatea. Această cerință de bază pentru corpurile simple confirmă destul de clar diversitatea lor. Voi trece deci acum la o expunere a validității pe care am reușit să o observ pentru corpurile simple și pentru elemente. Dar pentru a vorbi despre legalitate, pentru a găsi această legalitate,

este nevoie de niște informații solide, ca să spunem așa, este necesar să se separe proprietățile fundamentale ale elementelor de cele aleatorii, variate, pentru că legalitatea nu este altceva decât dependență, doar așa cum se exprimă matematic - o funcție . O funcție este dependența a două sau mai multe variabile una de cealaltă. Astfel, funcțiile liniilor sau suprafețelor curbe sunt exprimate prin astfel de forme în care există cel puțin două dimensiuni, dacă nu trei. Dorim să căutăm validitatea pentru corpuri simple, evident că trebuie să căutăm două sau mai multe proprietăți de bază. Până nu vom face acest lucru, cunoștințele noastre despre corpurile simple vor fi insuficiente. Așa că mă voi opri asupra acelor proprietăți care ar trebui considerate fundamentale, neschimbate, determinând natura corpurilor simple; între ele în primul rând în toate privinţele este acea proprietate a simplu!

corpuri, care se numește greutatea lor atomică. O considerăm în statică, dar, în esență, este un dat pur dinamic, deoarece este determinat doar de transformări ale materiei. La urma urmei, acest lucru poate fi spus doar din obișnuință. Spunem că acest corp este atât de compus încât se află în el, dar, în esență, judecăm acest lucru numai prin acele substanțe care se formează din el. Dar vom continua să o considerăm, așa cum se consideră de obicei, ca un datum static care exprimă proprietatea fundamentală a atomului, deoarece este întotdeauna ușor de navigat atunci când ne imaginăm că corpurile simple au o divizibilitate minimă. Nu mă voi opri asupra metodelor prin care se determină greutățile atomice, deoarece numai acest subiect poate constitui subiectul unui întreg curs extins de mare importanță practică, dar pentru aceasta este necesar să parcurgem întreaga istorie a fiecăruia dintre elemente, deoarece pentru un corp simplu determinarea greutății atomice se realizează printr-o metodă, pentru alta - printr-o alta. Îmi voi aminti doar principiul de bază care a fost dat de Gerard, care a murit în anii 50 și dezvoltat în anii 60 de savantul italian Cannicaro, și a dat acele greutăți atomice pe care toată lumea le folosește acum și de care nimeni nu se îndoiește. Acest început este extrem de simplu și, în mod logic, a fost posibil să-l aplice la majoritatea corpurilor simple; începutul este următorul: greutatea atomică este cea mai mică cantitate de greutate a unui corp simplu inclusă într-o particulă a compusului său. Aveți conceptul de moleculă: știți, de exemplu, că volumul ocupat de o particulă, o moleculă, în stare de vapori este același pentru toate corpurile și, în consecință, din conceptul de volum al unei particule, care este exprimată prin densitatea vaporilor sau a gazului, puteți afla direct moleculele de greutate. Prin urmare, în orice caz particular, este posibil să se definească o moleculă. (Există, totuși, cazuri în care conceptul de moleculă este îndoielnic.) În general, conceptul de particulă rămâne absolut ferm, fie și doar pentru că este foarte ușor de determinat prin metode fizice. Pentru a face acest lucru, este suficient să ne amintim definiția densității vaporilor și exact același concept de moleculă poate fi derivat din acea scădere a punctului de curgere.

soluții care, aparent, nu au nicio legătură nici chimic, nici fizic cu greutatea particulei, dar în realitate există unul și același concept al aceleiași molecule. Deci, pentru un element dat, chiar și carbon, având mulți compuși volatili pentru el și determinându-și densitatea vaporilor, este ușor de determinat volumul și, prin urmare, dimensiunea particulelor acestor compuși. Având multe astfel de particule pentru compușii de carbon, este ușor de găsit prin analiză cantitatea de greutate a fiecărui element inclus în ele. Conform legii raporturilor multiple, se dovedește că în toate particulele care conțin un corp simplu dat, există cantitatea sa de greutate, un multiplu al celui care corespunde celui mai mic conținut al unui corp simplu dintr-o particulă dintr-un compus, şi prin urmare greutatea atomică este cea mai mică cantitate dintr-un corp simplu inclusă în particulele sale.conexiuni. Numai în acest fel a fost posibilă stabilirea greutăților atomice actuale ale tuturor corpurilor simple și a existat o perioadă în care, orice ar fi făcut chimistul, a existat o nouă idee despre mărimea greutății atomice a elementelor. Unii au recunoscut că greutatea atomică a oxigenului = 8 în raport cu hidrogenul, în timp ce alții au spus că este = 16. Nimic nu ne-a împiedicat să o considerăm egală cu 24 sau un alt multiplu de 8. Dar acest lucru nu este adevărat, pentru că nu există un singur particulă de compuși de oxigen , care ar conține 4 sau 8 părți în greutate de oxigen în raport cu greutatea hidrogenului, nicăieri nu sunt mai mici de 16 sau de mai multe ori 16. Deci greutatea atomică a oxigenului \u003d 16 este o valoare fără îndoială. Și aici sunt primele date de bază - greutatea atomică. Repet că o doctrină a greutăților atomice ale elementelor este în ea însăși extrem de extinsă, dar cred că aveți o sursă suficientă de concept general al acestui subiect din cursul de chimie experimentală. În consecință, dacă am stabilit greutăți atomice pentru corpuri simple, este necesar să exprimăm dependența altor proprietăți ale corpurilor simple în funcție de această valoare. La urma urmei, greutatea atomică nu aparține, să spunem, grafitului, cărbunelui; nu, aparține unui element conținut nu numai în grafit, ci și în toți compușii carbonați. În consecință, aceasta este o proprietate nu a unui corp simplu, ci a unui element, adică a acelui concept abstract de element care poate fi inclus atât în compuși simpli, cât și în compuși complexe.

Prin urmare, trebuie să alegeți alte proprietăți dintre cele care aparțin elementelor. Există puține astfel de proprietăți, dar ele există. De exemplu, toată lumea înțelege că sodiul, clorul și altele au un set de proprietăți ca elemente, fără a discuta ce proprietăți au în stare liberă (de exemplu, nu știm fluorul în stare liberă). Evident, proprietățile sunt complet diferite pentru sodiul metalic și pentru clorul de halogenuri, iar dacă luăm arsen sau siliciu sau ceva de

genul, atunci este evident că combinația sa de proprietăți nu este aceeași cu cea a sodiului sau a clorului. Nu este un element alcalin sau halogen, ci un element cu un caracter special intermediar între cel al unei halogenuri și al unui metal. Complexitatea proprietăților unor astfel de elemente este destul de clar desenată atunci când se familiarizează în chimie cu compușii unui element dat, dar aceste proprietăți nu pot fi măsurate. Ele nu sunt măsurabile și trebuie cunoscute prin atingere. Doar acele domenii de cunoaștere au trecut într-un anumit stadiu de înțelegere care poate fi măsurat în orice fel. Și acea diferență chimică dintre proprietățile metalice și cele halogenate, care servește ca o caracteristică a proprietăților elementelor, se află în acel stadiu de înțelegere când o simțim clar, dar nu o putem măsura, {adică. e.) nu o putem exprima prin niciun număr. Deși aceste proprietăți aparțin proprietăților fundamentale ale elementelor, ele eludă măsurării și, prin urmare, nu pot servi la exprimarea legilor. Acum, dacă ne oprim asupra altor proprietăți care sunt supuse măsurării, care este capacitatea elementelor de a intra în compuși, atunci iată-ne în domeniul unor astfel de fenomene care sunt de importanță fundamentală și, pe de altă parte, sunt supuse măsurare. Știți deja dintr-un curs experimental de chimie că elementele sunt incluse în compuși. În acest sens, este suficient ca potasiul, sodiul, argintul să fie elemente care intră în compuși cu 1 atom de clor, iar calciu, bariu și altele - cu 2 atomi; fier, aur etc., cu trei și, de exemplu, carbon, siliciu, zirconiu și staniu, cu patru. Există, de asemenea, vanadiul, fosforul, care se combină cu 5 atomi de clor și wolfram și molibdenul -

■cu şase; există {și} cele care se leagă cu șapte, dar astfel de conexiuni nu aparțin unora precis stabilite. Stabilirea acestor rapoarte pentru corpurile simple se realizează exact și fără îndoială pe baza datelor experimentale, astfel încât, în general, nu există nicio îndoială că această stabilire este posibilă. Desigur, știți că atomicitatea hidrogenului este luată ca unitate, iar carbonul, a cărui greutate atomică este 12, reprezintă atomicitatea, așa-numita echivalență - = 4, adică carbonul se combină cu 4 atomi de hidrogen și este înlocuit de ei (I voi vorbi mai târziu despre legea substituției, iar acum ilustrez doar ca exemplu). În consecință, pentru corpurile simple s-a stabilit conceptul atomicității lor cu duritate mare. (În esență, când vine vorba de compuși ai corpurilor simple cu hidrogen sau clor, dar nu și cu oxigen). Pentru unii investigatori, fermitatea acestui concept pare a fi mult mai mare decât este în realitate. Acest concept de atomicitate este prezentat de unii drept proprietatea fundamentală a atomilor corpurilor simple, conform căreia aceștia au un anumit număr de afinități atunci când intră în combinație cu alte elemente. O astfel de idee domina acum 20 de ani, dar acum este abandonată de toată lumea ca una în care era necesar să se vadă incompletitudinea observațiilor. Într-adevăr, nu există nicio îndoială că atomul de mercur din calomel este legat de 1 atom de clor, iar în sublimat - de 2 atomi; primul rând de compuși (oxizi) corespunde mercurului monoatomic, iar al doilea rând (oxizi) mercurului diatomic.

De asemenea, fosforul este sub formă de triclorura de fosfor și pentaclorură de fosfor. A fost o vreme când se credea că pentaclorura de fosfor este un compus molecular, asemănător compusului cu apa de cristalizare, care nu se transforma în abur. Dar când s-a dovedit că există condiții în care ciaticlorura de fosfor trece în întregime în vapori, nu există nicio îndoială că pare să fie același corp, o particulă integrală, ca triclorura de fosfor și că fosforul aici nu este triatomic, ci cinci- atomic. Dar nu voi intra în discuții despre ce grad, s-ar putea spune, al dezvoltării conceptului de atomicitate ar trebui acceptat ca final, dar trebuie doar să vedeți

Se poate observa că, în acest sens, elementele diferă semnificativ unele de altele în capacitatea lor de a se conecta, iar acest lucru este cel mai simplu exprimat prin faptul că conexiunile sunt puternice sau schimbătoare. Să lăsăm asta deoparte. Se știe că toate corpurile simple au un anumit tip de atomicitate, adică se combină cu diverse numere de atomi ale altui corp simplu, într-un caz cu unul, în altul cu doi, cu trei etc., atomi ai altor elemente. Există și alte proprietăți ale corpurilor simple, care, ca și atomicitatea, sunt și ele supuse măsurării, fiind o expresie a proprietăților unui element și pot exprima esența caracterului elementelor. Ne vom familiariza cu ele mai târziu, deoarece chiar și asupra celor două proprietăți pe care le-am luat în considerare - greutatea atomică și atomicitatea - este suficient să se stabilească. Dacă se poate vorbi de dependență în ceea ce privește proprietățile elementelor, atunci se poate vorbi doar de proprietăți măsurabile. Dependența este de două feluri: unul este în continuă schimbare, celălalt este periodic. Să spunem așa: timpul continuă să crească și să crească, deci va fi o creștere continuă, în timp ce orele zilei sau perioadele zilei, lunii, anului reprezintă o creștere repetată, adică periodică. Întrebarea este, dependența greutății atomice de atomicitatea corpurilor simple reprezintă o funcție de continuitate sau periodicitate? Și se dovedește că, de fapt, atomicitatea este o funcție periodică sau dependență de mărimea greutății atomice, așa cum toate celelalte proprietăți exprimă o funcție periodică.

Astfel, elementele au două proprietăți și două relații rădăcină, a căror dependență poate lăsa valabilitatea care definește elementele. O proprietate, sau relație, este mărimea greutății atomice, cealaltă este atomicitatea sau capacitatea de a da aceste sau alte forme de compuși (deoarece atomicitatea nu poate fi înțeleasă altfel). De obicei, la determinarea atomicității, aceștia pornesc de la conceptul de compuși cu hidrogen ai elementelor; ci numărul de elemente

producerea de compuși cu hidrogen, în special cei volatili, este relativ mică: acestea sunt câteva halogenuri și metaloizi. Dimpotrivă, toate elementele se combină cu oxigenul, cu excepția fluorului, care, atunci când este combinat cu oxigenul, nu se combină cu acesta sau dacă formează compuși, atunci probabil că sunt chiar mai fragili decât compușii oxigenului cu clor (vezi tabelul) .

În consecință, pentru a exprima dependența formelor compușilor cu greutate atomică, compușii oxigenați sunt mai convenabil, dar sunt necesari și compușii cu hidrogen. O comparație foarte simplă a elementelor din rânduri arată în mod direct relația strânsă dintre compușii oxigenului și mărimea greutății atomice. Luați de exemplu o serie care începe cu sodiu: 23Na, 24Mg, 27,3A1, 28Si, 31P, 32S, 35.5C1. Toată această serie este plină de elemente și nu reprezintă un gol. Dacă ne uităm la formele compușilor lor, vom vedea o corectitudine simplă și anume: 2 atomi de sodiu se combină cu 1 atom de oxigen, 2 părți de Mg - cu 2 oxigen, alumină - 2 părți cu trei, silice - 2 părți cu patru , 2 atomi de fosfor - cu 5 oxigen, 2 părți de sulf - cu 6 oxigen și 2 părți de clor - cu 7 oxigen. Prin urmare, această ordine este de ordinul creșterii cantității de oxigen pe măsură ce mărimea greutății atomice crește. Aici este clar că există o relație simplă între mărimea greutății atomice și capacitatea de a da compuși cu oxigen, dar înainte de a vorbi despre această relație, trebuie să vedem cum este posibil să trecem la compușii cu oxigen de la cei cu hidrogen. Pentru ca această tranziție să nu apară ca o împrejurare întâmplătoare reprezentând forma primară a dependenței, este necesar să se insereze o remarcă la mijloc, o lemă sau o legalitate laterală care se repetă mereu și anume: dacă un element formează un element volatil sau compus gazos cu hidrogen (majoritatea compușilor cu hidrogen sunt gaze, deoarece hidrogenul însuși este cel mai ușor element și antrenează alte corpuri simple, deși greu volatile), atunci compoziția sa parțială poate fi exprimată în așa fel încât să existe H pentru 1 atom de R. Există întotdeauna un compus de hidrogen cu un element, dar mai mulți compuși cu oxigen;

de aici rezultă comoditatea de a proceda din compuși cu hidrogen. Dacă există mulți compuși cu oxigen, de exemplu cu sulf și un compus cu hidrogen, atunci din acest compus inițial pot fi produși și alți compuși. Dacă un element dă un compus de hidrogen volatil sau gazos, atunci din acesta se formează întotdeauna mai multe forme de compuși ai oxigenului și, în plus, formele hidrate conțin atâția atomi de hidrogen cât conține compusul de hidrogen al aceluiași element și reprezintă conținutul, în plus la hidrogen și elementul, 1, 2, 3, 4 și niciodată mai mult decât atomi de oxigen. În general, un hidrat de această compoziție: RH”O, RHWO2, RIPO3 și RH”O4, adică prin hidrați astfel de compuși care dau seria corespunzătoare de transformări, dar nu reprezintă natura peroxizilor, care nu vor fi incluși în calcul. Să explicăm acest lucru cu cel mai simplu exemplu: clorul cu hidrogen dă

HC1 - acid clorhidric, iar cu oxigen dă: acid hipocloros (HClO), clor ($HClO_2$), acizi clor ($HClO_3$) și percloric ($HClO_4$). În același mod, fosforul formează compusul PH_3 și dă următoarele forme de compuși: PH_3O_2 - hipofosfor, PH_3O_3 - fosfor, PH_3O_4 - acid fosforic. Într-un cuvânt, cea mai înaltă formă de compuși corespunde compușilor de hidrogen ai elementelor și conține 4 atomi de oxigen pentru toate elementele. Dacă știm acest lucru, atunci putem trece de la compușii cu hidrogen la compușii cu oxigen și să aflăm cum se modifică conținutul de oxigen odată cu modificarea greutății atomice. Deci, în această schemă generală a compușilor de acest fel, RHW va fi forma de hidrogen a compușilor, iar RITO4 forma superioară de oxigen, iar pentru a obține din aceasta forma unui compus de oxigen - anhidridă, trebuie să luați 2RHO4 - pH2O și obțineți r2O8 "\ Prin urmare, dacă n crește cu o modificare R, atunci cantitatea de oxigen va scădea și, invers, când cantitatea de oxigen crește, atunci cantitatea de hidrogen conectată la element va scădea, adică. , plasând elementele în seria pe care am indicat-o la început, observăm prin compoziția compușilor cu hidrogen că pe măsură ce greutatea atomică crește, cantitatea de oxigen crește și cantitatea de hidrogen scade.

Grupa I II III IV V VI VII VIII

. Compuși cu hidrogen co i° ω os o 2 00 o
"f O Oxizi mai mari da
ve o cm,
K co q40 >Q^00 da i 1 O Ol
da am 111 1 da

O1 da co04 co -04 Yuos f' sl • co 05 o>o 04 f "n131oco oco o
da o•d•S. 1• í•04 dadada
co co ve s .1OS 3•
K ss da>o yescZr05 daL (Z) s • da104 00da1o 04 da
oc co
-so•04-·ioí
da ¿Zooof' OoYa ate Ș1da da yesão 0404 O
dai•n 05 Yf4 * o. 1 dadada
cu "
04 <h S Y OS "igCh ¿G ° s * - CO1 Ξ co o
O'
¿G•o sl• i • dada" • >··1da
os F da04 tuo 2o aG OLO deci i S1so ei04 PrG- O2 i • da. 1o
04 s) da104 O O1 dao da
din 04 sat y~s sb i

i• OSa ωyu OS< co co < o O1
deci da eu 1 da
•da•da•da• ¿3.1•1
t-1schOO LOco00se o'Ç—1CSJ
T—N hhh
ti

«	-^H	>4
da	A H

17 Drept periodic

De fapt, siliciul se combină cu 4 părți de hidrogen, fosforul cu trei, sulful cu două și clorul cu una, adică pe măsură ce cantitatea de oxigen crește, capacitatea de a se combina cu hidrogenul scade. Prin urmare, dacă am merge în ordine inversă, am avea {din ce în ce} mai mult conținut de hidrogen, dar aceste elemente, care trec dincolo de {siliciu}, {având} proprietăți metalice, nu au capacitatea de a se combina cu hidrogenul și de a da compuși volatili. . Astfel, acest exemplu arată cum o modificare a greutății atomice modifică conținutul de oxigen și hidrogen. Odată ce aceasta devine fortificată, valabilitatea clară, periodică apare în forma sa cea mai simplă în raport cu dependența formelor de compus cu greutate atomică.

Numărul de forme pe care îl dau elementele este comparativ foarte mic. Să notăm cu R elementul și cu X celălalt element cu care primul se unește, presupunând că este monoatomic, adică, cum ar fi hidrogenul, clorul etc. (în compușii cu oxigen, fiecare atom trebuie numărat ca 2X) . Acceptăm că în compușii cu X ai elementului RX există 1 atom de R, deoarece toți ceilalți compuși cu un număr mare de R sunt doar complicații ale celor mai simple tipuri, deoarece probabil că știți deja cum din cele mai simple forme de compuși, pt. de exemplu, hidrogen cu carbon, puteți produce toate cele mai complexe forme de conexiune conform anumitor reguli. Forme de conexiuni, de fapt, se cunosc foarte puține, și anume vreo opt: RX1, RX2, RX3,. . . etc până la RX8. În seria analizată aici (NaCl), toate aceste elemente dau compuși cu 1, 2, 3. . . > X, iar din moment ce oxigenul este diatomic, cantitatea indicată de oxigen intră în 2R. În consecință, nu există doar o formă superioară care conține 8X, sau dacă ar fi cu oxigen, atunci nu există niciun element care să conțină 8 atomi de oxigen la 2 atomi ai elementului. Dar astfel de elemente apar în grupa VIII, dar în alte serii, și anume osmiul și ruteniul, dau astfel de compuși. În consecință, formele, în general, ale compușilor sunt reproduse într-o ordine secvențială, distribuite în funcție de mărimea greutății atomice. Dacă numărul de formulare este mic, atunci este evident că ar trebui

repeta; dacă numărul elementelor este semnificativ, atunci, în consecință, pe măsură ce greutatea atomică crește, se vor repeta aceleași valori atomice, aceleași forme de compuși, iar dacă am aranja toate elementele liniar în ordinea greutăților lor atomice, începând de

la 0, iar de-a lungul acestei linii restabilim perpendicularele, a căror lungime va însemna atomicitate, apoi în primul rând, pe măsură ce greutatea atomică crește, atomicitatea va crește, în al doilea rând se va repeta de multe ori în același mod, adică se va obține o formă de dinte de ferăstrău și o funcție periodică sau dependență. Aici se vede cu o simplitate extremă și destul de clar, iar existența sa se datorează faptului că numărul de forme formate prin combinarea diferitelor elemente este relativ mic, în timp ce numărul elementelor este semnificativ. Dacă trecem de la această dependență la alte dependențe, deoarece elementele au o mulțime de alte proprietăți fundamentale, vom vedea o corespondență în această dependență menționată mai sus cu o modificare a proprietăților altor elemente. Mă voi opri acum asupra proprietăților fundamentale ale elementelor, fără a vorbi despre proprietățile corpurilor simple și vorbind despre proprietățile compușilor lor, (voi doar) să am în vedere proprietățile fundamentale ale elementelor, cum ar fi greutatea lor atomică și atomicitatea. Acesta nu este ceva real pe care îl observăm, este o abstractizare, generalizare, apoi vom trece la proprietățile reale, vizibile ale corpurilor simple și ale compușilor acestora. Printre proprietățile fundamentale ale elementelor, în primul rând trebuie plasate lor. capacitatea de a juca rolul principal, pe de o parte, și acid, pe de altă parte. Știți că măsura absolută a acestei abilități nu poate fi determinată în prezent: pe de altă parte, are loc o tranziție succesivă de la acizi la baze. . Ce este siliciul? Desigur, un acid slab, dar proprietățile sale acide sunt mici în comparație cu alți acizi. Alumina, în raport cu unele elemente joacă rolul unui acid, în timp ce în raport cu altele are semnificația unui baza, prin urmare, este o substanță de tranziție. Apa în sine este un oxid de tranziție și este capabilă să se combine atât cu acizii, cât și cu bazele. Dacă acestea sunt proprietățile legalităților fundamentale, atunci se poate deja 17*

pentru a deduce consecinţele care trebuie exprimate în natura corpului. Dacă dependența greutății atomice de forma compușilor este într-adevăr o dependență naturală, corectă, generală, care exprimă proprietățile fundamentale ale elementelor, atunci este evident că și alte proprietăți se vor schimba secvențial pe măsură ce greutatea atomică se modifică, adică atât acide cât și bazice. proprietățile se vor schimba treptat, periodic, pe măsură ce greutatea atomică se modifică. Dacă va veni momentul în care se va putea exprima aciditatea sau bazicitatea unui element prin greutate exactă, atunci se va putea, prin aranjarea elementelor în funcție de greutatea lor atomică, să se restabilească perpendiculare care exprimă proprietăți acide și bazice. Acizii vor fi deasupra axei x, iar bazele sub ea. De fapt, asta este. Este suficient să subliniem că toate elementele pur acide sau predominant acide se află pe o parte a sistemului. Aici clorul, bromul, iodul sunt halogeni care păstrează proprietăți acide; sulful, seleniul, telurul au și proprietăți acide. Venind din această margine acidă, vedem bazele. Reprezentant metal - sodiul dă o formă de oxidare și are un caracter pur bazic; magneziul are proprietăți de bază mai slabe; alumina este o substanță de tranziție; siliciul are proprietăți acide foarte slabe, iar în fosfor proprietățile acide sunt deja clar exprimate. Deci putem

spune că această proprietate este exprimată prin aceleași perioade ca și prin formele compușilor (atomicitate). Dintre celelalte proprietăți care aparțin elementelor de la rădăcină, voi alege încă o proprietate: distribuția lor în natură, pentru că dacă avem de-a face cu o lege naturală care determină natura elementelor, atunci, evident, trebuie să existe unele relația dintre mărimea greutății atomice și distribuția în elementele naturii; de fapt asta este. În primul rând, să acordăm atenție faptului că printre natura din jurul nostru întâlnim un număr mic de elemente: majoritatea elementelor cunoscute de noi sunt rarități naturale și sunt descoperite doar în condiții speciale, de exemplu, în crăpăturile stâncilor. , iar uneori constituie

atat de rar incat puteau fi deschise cu greu. Cu toate acestea, elementele comune în natură sunt printre cele mai ușoare. Hidrogen ^ oxigen, aluminiu, sodiu, calciu, potasiu, magneziu, fier - toate au o greutate atomică relativ mică; în orice caz, fierul este ultimul (din punct de vedere al greutății atomice) dintre elementele care sunt larg distribuite în natură (probabil că știi din fiziologia plantelor că plantele nu pot crește într-un mediu care nu are puțin fier, deoarece în părțile verzi). al plantei, ca și în sângele animalelor, conține fier). Elementele rămase cu greutăți atomice mai mari sunt substanțe care sunt rare în natură. Dar există și altele mai rare, între ele există o serie care conține ytriu, ceriu, didimiu, lantan, erbiu, care nu participă la circulația obișnuită și sunt deschise cu mare dificultate, iar acestea sunt situate exact într-un anumit loc în sistem. , după cum voi explica. Dar vreau mai ales să mă opresc asupra împrejurării că în general {în) studiul naturii {important} este studiul organismelor, iar în organism se găsesc doar în principal, chiar exclusiv, elemente cu o greutate atomică foarte mică. De fapt, cărbunele, hidrogenul, oxigenul, sulful, fosforul, potasiul, sodiul au o greutate atomică relativ mică. Ar fi de dorit să lumineze această latură a subiectului. De ce este așa? Nu voi lua în considerare de ce pe suprafața pământului (predomină elementele cu greutate atomică mică) (deși acest lucru poate fi luminat dintr-un anumit punct de vedere dacă ne întoarcem la istoria originii pământului, dar asta ne-ar duce departe), vreau doar să atrag atenția asupra faptului că o astfel de circumstanță precum distribuția în organisme a doar elementelor cu greutate atomică mică are sensul său definit, ceea ce se va vedea din următoarele câteva premise. Știți, desigur, că, conform legii Dulong și Petit, produsul dintre capacitatea termică și greutatea atomică este o valoare constantă pentru toate elementele, și anume, aproape de 6. Prin urmare, cu cât elementul este mai ușor, cu atât atomul său este mai mic. greutate. cu atât capacitatea termică va fi mai mare, toate celelalte lucruri fiind egale. Dacă capacitatea termică devine mai mare, care este sensul acestui fenomen

într-un costum? Aceasta înseamnă că stocul de mișcare internă este mare. La urma urmei, capacitatea de căldură nu este altceva decât cantitatea de căldură cheltuită pentru încălzirea corpului de Io. Stocul care merge sau este cheltuit la răcire nu dispare. La urma urmei, numai atunci când se răcește la zero absolut această rezervă dispare, atunci doar energia termică este distrusă. Este evident că elementul care are o greutate atomică scăzută și o capacitate termică mare va avea o rezervă de energie mai mare decât un element care are o greutate atomică mare și o capacitate termică scăzută, iar organismele sunt purtători de energie, iar motivul principal al activității lor este rezerva de energie.în interiorul lor. Cu o greutate atomică mică și o capacitate termică semnificativă a elementelor care formează substanța, condițiile externe vor avea o influență mai mică, vor produce mai puține modificări și, prin urmare, va exista mai multă independență în organism atunci când acesta este compus din particule de cel mai ușor atom. greutate. Să luăm o altă împrejurare. Se știe că viteza de mișcare a particulelor de gaz se va modifica sau se va modifica odată cu densitatea gazelor. Acest lucru poate fi văzut în mod deosebit din cea mai simplă observație că rata de scurgere prin găurile subțiri este mult mai mică pentru gazele mai dense decât pentru gazele cu densitate mai mică. Hidrogenul, fiind de 16 ori mai ușor decât oxigenul, curge din găurile subțiri de 4 ori mai repede decât oxigenul. Ieșirea din găurile subțiri nu este determinată de nimic mai mult decât viteza particulelor; Densitatea este legată de greutatea atomică. Conform legii lui Avogadro-Gerard și Gay-Lussac, densitatea în stare gazoasă va fi în dependență explicită de valoarea greutății atomice, adică cu cât greutatea atomică este mai mare, cu atât densitatea este mai mare, cu atât greutatea atomică este mai mică. , cu atât densitatea este mai mică. In consecinta, cu o greutate atomica mica, viteza de miscare va fi mai mare; iar pentru a crea organisme în care mișcarea este obiectul principal al vieții, sunt deci necesare elemente în care mobilitatea ar fi foarte semnificativă. Deci, de asemenea, este clar din această parte că adăugarea unor astfel de forme, care sunt numite organisme, poate fi produsă cel mai convenabil din elemente relativ ușoare. Am intrat în mod deliberat în această parte a întrebării, astfel încât să devină imediat

este clar că chiar și astfel de relații, s-ar putea spune, pentru prima dată străine de generalizări, ca distribuția elementelor în natură, depind de mărimea greutății atomice. Prin urmare, în mărimea greutății atomice, trebuie să căutăm cauza a tot felul de relații inerente elementelor; doar dependenţa pe care o reprezintă aceste proprietăţi reprezintă o funcţie de natură particulară. Despre natura acestei funcții nu voi vorbi mult timp, dar pentru a face acest personaj mai clar, pentru aceasta este necesar mai întâi să ne oprim asupra acelor proprietăți reale care sunt mai ușor de observat, pentru că dacă toți suntem în abstract sfere, precum atomicitatea, ca propagarea în natură, nu vom avea un criteriu real în mâinile noastre. Acum, dacă trecem la punctul de topire, la greutatea specifică, la proprietăți direct observabile, atunci vom obține proprietăți în care până și infidelul

Thomas va putea să-și bage degetele și să se asigure că realitatea corespunde dependenței care există. pentru proprietăți abstracte. Data viitoare vom lua în considerare aceste proprietăți, care depind de valoarea periodică a greutății atomice.

Cursul 5

Volumul oricărei substanțe, celelalte lucruri fiind egale: la aceeași densitate etc., este proporțional cu greutatea substanței, ceea ce este de la sine înțeles.

Pe de altă parte, este perfect clar că volumul este invers proporțional cu densitatea substanței sau cu greutatea sa specifică, deoarece cu cât densitatea este mai mare pentru aceeași greutate, cu atât volumul este mai mic. În consecință, pentru a judeca volumele relative ale substanțelor, este complet suficient să cunoaștem greutatea și densitatea substanței, adică este suficient să cunoaștem coeficientul obținut prin împărțirea greutății substanței la densitatea ei și pentru pentru a judeca volumele de substante care actioneaza chimic, este complet suficient sa cunosti greutatea atomilor si sa le impartim dupa densitatea substantelor active. Deoarece densitățile substanțelor în stare solidă și lichidă sunt aproape aceleași

sau diferă foarte puțin, în timp ce la vaporos și gazos sunt foarte diferite, atunci trebuie să distingem clar între legile în raport cu densitățile corpurilor solide și gazoase. Știind că există legi perfect simple privind volumele și densitățile în stare gazoasă și vaporoasă și că volumele parțiale în stare de vapori și gaze sunt egale, dacă vrem să știm pentru elemente și compușii lor dependența volumelor de greutățile atomice sau existența sau absența variabilității periodice, atunci trebuie să luăm volumele în stare solidă sau lichidă, și nu în stare gazoasă. Aceste valori ale relației dintre (greutatea atomică și densitatea) pentru corpurile solide și lichide se numesc volume specifice. Valoarea volumelor specifice este o valoare reală. Desigur, este incomod să se observe volumele corpurilor care interacționează, știind densitatea lor și modificările de volume care apar în timpul proceselor chimice și {luând} direct corpuri simple în formă solidă și lichidă și {împărțind} greutățile atomice care le aparțin la densitatea caracteristică acestora în stare solidă și lichidă, obținem un coeficient exprimând volumul în care aceste corpuri intră în interacțiuni chimice Greutățile atomice exprimă cantitatea de masă a corpului care intră în interacțiune.Acum, dacă lăsăm deoparte greutățile atomice ale elementelor de-a lungul axei absciselor și restabilim volumul specific cu respect la corpuri simple cu ordonate, vom obține aceeași curbă dinți de ferăstrău despre care am vorbit mai devreme. Câteva exemple sunt suficiente pentru a ilustra acest lucru, voi lua un exemplu din aceeași zonă pe care m-am ocupat anterior și nu voi repetați greutatea specifică, dar direct doar volumul specific. Sodiul are un volum specific de 24, magneziu, care îl urmează în greutate atomică, - 14, aluminiu - 11, siliciu, fosfor - 14, sulf - 15

și clor, care, deși este gaz, se transformă în lichid, - 27 . Exact, de asemenea, dacă luăm un alt rând, începând, să spunem, cu argint, vom vedea: volumul specific de argint \u003d 10, cadmiu \u003d 13, indiu \u003d 15, staniu \u003d 16, antimoniu \u003d 18 și teluriu \u003d 20, adică ordinea modificărilor relative ale greutăților atomice este exprimată și printr-o modificare relativă a mărimii volumelor specifice. Prin urmare, și

pentru toate corpurile simple, la fel ca și pentru atomicități și alte proprietăți, obținem ramuri ascendente și descendente ale unei curbe care se repetă, adică volumul specific este într-o dependență periodică, ca și alte proprietăți, iar această proprietate este o proprietate reală. Consider că este imposibil să intru în alte detalii legate aici, pentru că același lucru trebuie spus și despre compușii clorurați, sărurile acestora etc., dar asta ne-ar duce departe. Dar consider necesar să mă concentrez mai sus asupra următoarei circumstanțe majore, asupra conexiunii unei astfel de proprietăți imobiliare precum densitatea sau volumul specific, această cantitate măsurabilă numeric cu astfel de relații care nu sunt atât de clar înțelese, dar care ies clar când se face cunoștință. cu date chimice. Vreau să vorbesc despre puterea afinității chimice, care depinde în mod clar de mărimea volumelor specifice. A priori, se poate imagina materia în așa fel încât o reacție chimică să fie rezultatul acțiunii atomilor omogene sau eterogene unul asupra celuilalt și, ca urmare a unei astfel de acțiuni, pătrunderea unor atomi de către alții sau se obţine formarea unei noi substanţe. În consecință, acei atomi care vor reprezenta o distanță semnificativă unul de celălalt vor fi mai accesibili modificărilor chimice decât cei care vor fi aproape unul de celălalt. Oricare ar fi legile mișcării moleculare, în orice caz ele trebuie să reprezinte și reprezintă o oarecare asemănare cu atracția corpurilor cerești, ale căror legi sunt valabile la mare distanță și conform cărora forța de atracție este direct proporțională cu masa și invers. proporțional cu pătratul distanței și scade foarte repede odată cu creșterea distanței .

În orice caz, distanța dintre atomi trebuie să aibă o influență clară asupra cursului interacțiunii chimice; distanța acelor atomi omogene, în care volumul este mare, va fi evident mare; prin urmare, atracția lor va fi mică. Dacă dimensiunea atomilor este mică, atunci pătrunderea lor de către alți atomi va fi mai ușoară. Prin urmare, a priori, putem spune că acele corpuri simple, care vor reprezenta o distanță mare între atomi, vor avea și un volum specific mai mare, iar apoi cubic.

rădăcina acestei valori va reprezenta distanța medie a atomilor unul față de celălalt. Acele corpuri simple al căror volum este mare vor prezenta un efect mai ușor decât cele al căror jubileu este mic. Cel mai mare volum specific din seria luată în considerare (Na. . . Cl) sunt sodiul și clorul, iar dintre toate aceste corpuri simple sunt cele mai ușor reactive; la fel, dintre alte corpuri simple, cele mai uşor de reacţionat sunt metalele alcaline şi apoi halogenurile, iar volumul lor specific este într-adevăr K=45, Rb=56, C1=27, *Br=27, Li=26. Cele mai greu de reacţionat sunt metalele nobile, iar volumul lor specific, deci, este Pt=9, Ig=9, Au=10, Rh=9, Ag=10; carbonul cel mai imuabil și modificările acestuia. Când vor să desemneze {make} un semn invariabil, nu numai că îl imprimă cu cărbune-funingine, ci și toarnă cărbune în pământ în semne de limită, deoarece cărbunele este invariabil și volumul său specific este extrem de mic, doar 3,4. Prin urmare, de fapt, concluzia a priori că expresia interacțiunii chimice, sau energia interacțiunii chimice, este asociată cu valoarea unor volume specifice, este de fapt justificată. Și dacă am văzut în distribuția periodică a elementelor o schimbare consistentă a proprietăților, începând cu o schimbare a forțelor chimice, atunci în anumite volume va fi la fel. Pe de altă parte, acest subiect devine cel mai evident dacă luăm un metal obișnuit: plumb, cupru, fier, argint etc. și comparați volumul ocupat de metal cu volumul compușilor săi (de exemplu, clorură de argint); {vom vedea că volumul metalului este mai mic decât volumul compușilor săi, adică, în timpul formării compușilor metalelor obișnuite, desigur, are loc o schimbare, dar nesemnificativă: volumul metalului și volumul. a corpului care se unește intră cu compresie sau expansiune în volumul total. Deloc atunci când avem elemente atât de puternic reactive precum potasiul, sodiul etc.; volumul compușilor lor, chiar și majoritatea volumelor compușilor lor, este mai mic decât volumul metalului însuși; este suficient să luăm ca exemplu oxidul de sodiu, când 1 atom de sodiu

Na_2O

.intră în oxid, adică atunci când luăm 2, adică de ex. 23Na+8O; volum

oxizi - 11, adică din 24 de volume de sodiu se obțin 11 volume de oxidul său. Aceasta înseamnă că se ia un anumit volum de sodiu, oxigenul intră în el, se amestecă cu el în spațiu și formează o particulă de oxid de sodiu, dar în același timp întreaga masă este comprimată și materia de sodiu în sine este comprimată și se dovedește că nu un volum mai mare, dar unul mai mic. Exact același lucru se poate spune despre alți compuși similari: de exemplu, volumul de potasiu \u003d 45 și volumul de oxid de potasiu \u003d 17. Dacă luăm siliciu și vedem ce se întâmplă cu el atunci când este combinat cu oxigen, vom vedea că volumul specific al siliciului este de 12, dar când i se adaugă 2 atomi de oxigen, obținem 23, adică volumul aproape se dublează. În consecință, aici atomii de siliciu ar fi trebuit să se depărteze, în timp ce atomii de potasiu sunt comprimați, deplasați și volumul scade din prezența oxigenului. M-am oprit aici doar pentru a arăta că o astfel de proprietate reală precum volumul specific prezintă

o legătură evidentă cu proprietățile intrinseci care aparțin substanțelor. Apoi, dintr-o multitudine de alte proprietăți, am ales încă două proprietăți fizice care sunt cu adevărat observabile și direct, fără nicio cunoaștere a legii periodice, direct găsite și anume: punctul de topire și cantitatea de căldură degajată în timpul combinațiilor chimice . Pe ele, la fel ca pe alte proprietăți: capacitate termică, punctul de fierbere, conductivitate termică, extensibilitate etc., se repetă variabilitatea periodică; dar ar fi de prisos să vorbim despre toate și chiar și {pentru} mulți există informații incomplete. Apropo de temperatura de topire și cantitatea de căldură eliberată în compușii chimici, avem la dispoziție o observație destul de completă, mai ales datorită cercetărilor lui Carnelly din Anglia privind modificările punctului de topire al corpurilor complexe (în mod intenționat nu iau simplu, ci complex. corpuri) în funcţie de greutatea atomică a elementelor care le alcătuiesc. Observarea directă oferă mărimea punctelor de topire. Carnelli consideră de obicei că sunt numere nu de la zero grade, ci de la zero absolut, adică de la - 273. Prin urmare, pentru a obține valoarea reală, este necesar să se scadă din numărul găsit.

Adăugiri

273. Știi din fizică care este temperatura absolută a zero și, în consecință, îți este clar că temperatura termică este reprezentată într-o mai mare simplitate atunci când temperatura este calculată de la zero absolut. Carnelly a arătat că punctul de topire se modifică secvenţial cu greutatea atomică, la fel ca şi alte proprietăţi. Voi da punctele de topire, luându-le direct din Carnelly, și anume, compuși cloruri, în care cantitatea

clorul nu va fi același, dar se va schimba constant:

NaCI=1045

MgGl2 = AICI3 = 981 304

SiCl4 =205

PCI3=200

SCI2=199

CICI=198

Ultimele patru corpuri se topesc, așadar, sub zero.
Aici avem o serie care descrește treptat pe măsură ce creștem greutăţile atomice care alcătuiesc elementele. O să aduc altul

serie, deoarece aceste proprietăți circulă rar în manuale și este mai bine să ne oprim asupra unor exemple:

CuCl2 = 707

GaCl3 = 346

GeCl4 = 260 AsCl3 = 244 SeCl3 = 237 BrCl = 229

Aici, în același mod, există o serie care variază succesiv în mărimea greutăților atomice, și totuși punctul de topire este un dat, direct observabil, fără nicio dependență de vreun raport chimic al substanței. Voi oferi mai multe informații cu privire la variabilitatea periodică a cantităților observate direct ca schimbare succesivă

greutatea atomică, și anume relativă la căldura degajată în timpul formării compușilor cloruri. Aici este mai ușor să uniformizezi datele obținute direct, deoarece diferite elemente sunt combinate cu clorul în proporții diferite, cum ar fi siliciul cu 4 {parte} și sodiul cu 1 {parte} de clor și dacă, prin urmare, toate cantitățile de cantitățile de căldură sunt reduse la 1 atom de clor, apoi obținem valori care sunt comparate între ele. Completitudinea observațiilor nu este aici, dar datele lui Thomson fac posibil să se vadă direct aplicabilitatea dependenței periodice în mai multe părți ale sistemului de elemente. Pentru sodiu, atunci când este combinat cu clor, se obțin 95 de calorii mari de căldură, luând corpul în grame și apă în kilograme, ceea ce este mai convenabil decât luarea corpului și a apei în grame, deoarece se obține un număr mai mare. Prin urmare, dacă luăm 23 g de sodiu, combinat cu o cotă de clor, cu 35 {g} de clor, atunci se va dezvolta o astfel de cantitate de căldură care este capabilă să încălzească 95 kg de apă cu Io. Combinarea Mg cu C1 dă 73 de calorii mari, A1+C1=55 de calorii mari, Si+Cl=40, P+C1=23, S+C1=12 și C1+C1 dă ceva foarte aproape de zero. M-am oprit asupra unor proprietăți reale precum punctul de topire, greutatea specifică și cantitatea de căldură rezultată din formarea compușilor chimici, tocmai pentru că reprezintă trei clase de proprietăți fizice determinate de instrumente și mijloace pur fizice, s-ar putea spune, și, prin urmare, în esență chestiunile care nu depind de relațiile și reprezentările chimice și descrierile se dovedesc a fi direct dependente de mărimea greutăților atomice. Nu cheltuiesc aceste proprietăți pe întregul sistem: sunt vizibile din exemplul parțial. Acum, văzând că proprietățile nu numai asemenea, s-ar putea spune, abstracte, pe care nu le putem măsura, sau acelea în care pot fi bănuite prejudecăți chimice, ci și asemenea proprietăți reale, ca proprietăți pur fizice, depind de mărimea periodică a greutăților atomice - să revenim din nou la sistemul periodic pentru a vedea câteva dintre detaliile legate de acesta. Dacă scrieți secvenţial perioadele elementului

polițiști, așa cum se face pe masă, putem observa cu ușurință că există grupe precum cele care încep cu sodiu, pentru care nu există elemente din grupa a VIII-a, și sunt cele ca grupa care încep cu potasiu, care, în plus. la 7 elemente, la fel ca în grupa precedentă, există 4 sau 3 elemente în grupa VIII. Ca urmare, devine evident că nu toate seriile

sunt exact la fel și este ușor de observat că în acest sens există o dependență periodică. Al 4-lea rând, al 6-lea și al 10-lea au grupa VIII, iar rândurile impare nu. Prin urmare, este clar că unul par și unul impar împreună cu grupul VIII constituie o perioadă mare, adică dacă începem cu Rb, atunci în acest rând va exista un grup VIII și, prin urmare, acest rând, împreună cu al 7-lea rând. care se termină în iod, constituie o perioadă mare. Ca să-ți faci o idee reală

AMPLASAREA ELEMENTELOR PE PERIOADE

R2O ILi= 7 K = 39 Rb = 85 Cs=133 — —
RO IIBe= 9 Ca = 40 Sr = 87 Ba=137 ——
R2O3 IIIB= HSc = 44 Y = 89 La=138 Yb= 173——
RO2 IV(H4C)C= 12Ti = 48 Zr = 90 Ce = 142 —— Th= 231
R2O5 V (H3N)N= 14 V = 51 Nb = 94 Di=146Ta = 182 ——
RO3 VI (H2O)0= 16 Cr = 52 Mo = 96 — — W = 184 U= 240
R2O7 VII (HF)F= 19Mn=55 — — —
RO4 Fe = 56 Ru=103 — — Os = 192?-—
VIII Co = 58 Rh=104 — — Ir = 193 ——
Ni = 59 Pd=106 — — Pt = 195 ——
R2O 1 H=1Na= 23C.u = 63 Ag=108 —— Au = 196——
RO IIMg= 24Zn = 65 Cd=112 — — Hg=200 ——
R2O3 IIIAb= 27 Ga = 69 In=113 — —Tl = 204 ——

RO2 IV (H4R) Si = 28Ge = 72Sn=118 ——Pb = 206—

R2O5 V (H3R) P = 31As = 75Sb = 129 ——Bi = 209——

RO3 VI (H2R) S = 32Se = 79Te=125 ----------------

R2O7 VII (HR) Cl = 35Br = 80J = 127 ----------------------

Perioada 1 2 a 3 a 4 a 5 a 6 a

ceea ce se observă aici, este suficient să ne amintim acele forme de comparații pe care le-am folosit mai devreme: dacă forma periodică obișnuită este ca un ferăstrău, în care dinții sunt similari între ei, atunci, împărțind seria în cele care conțin grupa VIII și neconținând-o, putem compara acest sistem cu un ferăstrău, în care dintele mare este împărțit de cel mic. Apoi, seria corespunzătoare dinților mari și mici va corespunde unei perioade mari. Repetarea periodică a proprietăților elementelor de aici va fi evidentă, adică de ex. Cl, Br, J ocupă ultimele locuri în perioade mari, dar nu ocupă rânduri învecinate; la fel, Ca, Sr, Ba își ocupă locurile respective în serii mari, și nu sunt amestecate, ca într-un tabel cu perioade mici, cu Mg, Zn și Cd, care, la rândul lor, reprezintă analogia lor. În consecință, în sistemul periodic de elemente este necesar să se facă distincția între perioadele mici și perioadele mari; și într-adevăr, dependența periodică se aplică doar perioadelor mari. Rândurile de pe masă sunt aranjate în acest fel pentru că ar fi incomod să faci rânduri mari și să repeți același rând de oxizi care a apărut deja aici. Acest lucru

trebuie observat, deoarece doar cu perioade mai lungi devine clar un anumit aspect legat de elemente.

Deci, de exemplu, ordonând pe perioade mari, se poate observa că toate elementele rare sunt situate într-un singur loc al sistemului, în același mod, comune în natură sunt situate la începutul sistemului și au greutăți atomice mici. Numai distribuindu-l pe perioade lungi devine posibil să se vadă în avans proprietățile acelor elemente care nu au fost încă descoperite când a fost stabilit sistemul periodic. Cert este că fiecare legalitate descoperită în studiul naturii poate avea caracter de generalizări ale cunoscutului; este, în esență, o clasificare. Clasificarea este o generalizare a cunoscutului. Dar dacă principiul de bază este preluat din natura reală, atunci nu numai că se poate interpola sau distribui ceea ce este cunoscut, dar se poate, de asemenea, recunoaște și căuta acele limite ale cunoașterii care constituie obiectul principal al clasificării, adică se poate recunoaște pe baza baza acestor legi și că,

ceea ce este necunoscut, așa cum credința determină încrederea în invizibil ca și în vizibil, în dorit și așteptat, ca și în prezent. Adevăratul și singurul test al acurateței și înțelegerii cunoștințelor constă în acest tip de predicție. Este suficient să luăm ca exemplu următoarele: conceptele noastre despre mișcarea corpurilor cerești au, prin urmare, încredere și persuasiune, deoarece putem prezice nu numai anul, ziua, luna și ora, ci chiar minutele și secundele unor fenomene precum un eclipsa de luna sau de soare. Dacă nu ar fi o înțelegere completă a tuturor relațiilor care sunt prezentate, desigur, nu ar fi posibil să recunoaștem și să calculăm toată această dependență. În mod similar, aici, validitatea dependenței periodice a proprietăților elementelor de greutatea atomică face posibilă prezicerea proprietăților elementelor necunoscute. Nu mă voi ocupa de cele care nu au fost încă descoperite, dar voi sublinia că, atunci când din 1869 sau 1870 sistemul periodic a devenit cunoscut, a devenit, fără îndoială, că unele locuri încă nu erau umplute și se putea prezice - proprietățile necunoscutului. elemente. Greutatea lor atomică, de exemplu, este deja clară, deoarece (în serie} există unul, două, trei și cinci elemente atomice și nu există elemente cu patru atomice, prin urmare acest loc trebuie să fie ocupat de acest element necunoscut.Formele compușilor săi sunt, de asemenea, complet determinate din locul ocupat de acesta în sistem.Proprietățile sale chimice - aciditate sau bazicitate - sunt de asemenea determinate în succesiune directă, deoarece proprietățile se schimbă treptat, iar aici pentru un element necunoscut ele trebuie să se schimbe în același mod ca pentru unul cunoscut.La fel, puteți afla proprietățile fizice prin modificarea succesivă a anumitor volume.Dacă lipsea ceva, putem afla volumul specific și putem calcula greutatea specifică din el. Cunoscând volumul specific, putem afla în același mod punctul de topire al compușilor săi și cantitatea de căldură eliberată în timpul interacțiunilor chimice, într-un cuvânt, toate proprietățile pot fi găsite și exprimate, ca și în cazul substanțelor reale.Pentru elementele necunoscute , au fost indicate

proprietățile lor, iar apoi trei elemente au confirmat până acum ceea ce s-a spus complet despre ele. În {18} 75, Lecoq de Boisbaudran a deschis o gală

ly, și a fost imediat posibil să se vadă și să se indice pe baza sistemului periodic ce fel de element este, în timp ce niciuna dintre proprietățile sale nu a fost măsurată și se știa doar că această substanță reprezintă o anumită legătură cu zincul, este în amestec de zinc. şi reprezintă compuşi volatili. S-ar putea prezice că acest element este similar cu aluminiul și, prin urmare, a fost numit mai întâi ekaaluminiu, iar apoi galiu. Toate proprietățile sale prezise au fost confirmate direct. În (18)79, Nilson a investigat un mineral foarte rar - gadolinitul și, investigând așa-numitele metale gadolinite, a găsit și a confirmat proprietățile până atunci complet necunoscute ale metalului care urmează borului și care se numea ecabor, iar acum scandiu, pentru că găsit în Scandinavia. Anul acesta a fost găsit și al treilea dintre elementele lipsă, după siliciu, căruia i s-a dat anterior denumirea de ekasilicon. Greutatea sa atomică este de aproximativ 72; a fost descoperit în minereul de argint Freiberg și numit germaniu de către Winkler. Toate proprietățile prezise pentru el erau pe deplin justificate. Aceste descoperiri de elemente necunoscute și predicții ale proprietăților lor în avans indică faptul că, în realitate, dependența proprietăților elementelor de mărimea greutății atomice (este) o dependență periodică. Astfel, în prezentarea de mai sus, ne-am familiarizat cu prima lege de bază a staticii chimice, și anume cu legea periodică, care se aplică corpurilor simple și exprimă multe proprietăți diferite. Din acest motiv, că multe cauze diferite sunt exprimate prin legea periodică, putem aduce toate celelalte informații referitoare la corpuri și elemente simple sub această lege și, prin urmare, putem părăsi studiul staticii elementelor și să trecem direct la statică. a corpurilor complexe. Dar înainte de a face acest lucru, consider că este foarte util pentru o înțelegere ulterioară a legii periodice să evidențiem încă două studii legate de această lege, și anume, pentru exprimarea greutăților atomice. Când aranjam elementele într-o dependență periodică și observăm acele relații în schimbarea proprietăților care există cu creșterea succesivă a greutăților atomice, atunci ne ghidăm

folosim doar ordinea în care elementele sunt aranjate în funcție de mărimea greutății atomice, fără a acorda atenție la care sunt valorile numerice reale ale greutăților atomice, exprimând proprietățile fundamentale ale unui element dat. Dar dacă vom acorda acum atenție acestor cifre, vom observa câteva trăsături care pot fi cel mai ușor

grupate în modul indicat de savantul suedez Rydberg, cu care voi începe și următoarea prelegere.

Din prelegerea 6

Rydberg s-a ocupat de multe aspecte ale legii periodice, care sunt problema actuală a viziunii chimice asupra lumii și, prin urmare, merită atenție. Rydberg a intrat într-o nouă direcție când a luat în considerare dependența periodică a proprietăților de greutatea atomică, și anume, s-a oprit la însăși mărimile greutății atomice, presupunând, prin urmare, că există o dependență periodică, adică că, de fapt, proprietățile sunt într-o anumită dependență. pe greutatea atomică. Într-adevăr, atunci când am stabilit o anumită dependență pe baze generale, atunci este firesc să trecem la detaliile subiectului. Nu o dată au existat încercări de a intra în aceste detalii, dar prima, cea mai rațională și care merită atenție, este încercarea lui Rydberg. Nu vi-l prezint ca o consecință definitivă și ferm stabilită a sistemului periodic, ci o arăt pentru a arăta direcția în care se mișcă dezvoltarea acestui subiect. În primul rând, a selectat greutățile atomice ale celor mai ușoare elemente, până la și inclusiv fierul, adică cele care sunt comune în natură și, prin urmare, studiate mai mult decât altele. Aceste elemente, se dovedește, sunt foarte probabil să se apropie de numere întregi, potrivit săpăturii lui Prut. Se știe de mult că greutățile atomice, deși nu intră exact în rapoarte multiple cu hidrogenul, sunt apropiate de ele. Oxigenul are o greutate atomică nu tocmai 16, ci 15,96, adică o valoare extrem de apropiată de numărul rotund 16, iar din moment ce acuratețea observațiilor este aproape de aceeași limită, aici se poate presupune proximitatea, deși în alte cazuri integritatea

greutățile atomice în raport cu hidrogenul nu pot fi acceptate. De exemplu, clorul are o greutate atomică nu 35, ci 35 cu 1/3 sau cu x/2. Rydberg a pus întrebări despre mărimea greutăților atomice a 23 de elemente care se găsesc în primele rânduri înainte de fier, observând că toate informațiile noastre despre greutățile atomice sunt informații relative, adică nu avem valoarea absolută a greutății atomice, ci doar raportul la greutatea hidrogenului; dacă valoarea în sine este relativă, atunci. și numai {valorile} cantităților relative pot fi examinate. În consecință, greutatea atomică este supusă investigației, s-ar putea spune, împărțită la un anumit număr caracteristic acesteia. Și așa, deoarece în natură, în general vorbind, cel puțin ne este cel mai ușor să studiem relațiile, de obicei simple, Rydberg a aranjat toate elementele pe care le-a luat la început în 4 grupe: în cele care sunt divizibile cu 4, adică e. . reprezintă o anumită valoare înmulțită cu 4, apoi cu cele care reprezintă valorile $4n + 1$, $4n + 2$ și $4u + 3$. În consecință, fiecare trebuie să se aranjeze în aceste grupe și s-a dovedit că printre elementele exprimate prin 4, există 10 elemente din cele 23 indicate, dintre cele cu valoarea 4m - 1-2, dintre 4nr - 2 - un azot. , $4n + 3$ - din nou 10 elemente, adică, prin urmare, aici elementele sunt distribuite aproape egal în cele care reprezintă

valoarea lui 4r și cele care reprezintă valoarea lui 4r + 3. Ceea ce este deosebit de caracteristic și remarcabil este faptul că primele elemente sunt atomice pare, iar al doilea - atomice impar. Ce este elementele atomice pare și impare - va fi clar din faptul că formula oxidului unui element (monoatomic) corespunde compusului R_2O, deoarece oxigenul este un element diatomic, iar formula compușilor cu un element monoatomic - iar aceștia vor fi compuși halogen în care halogenul monoatomic, - RX. Prin urmare, elementul acestui grup va fi impar-atomic: aici X este unul. În al doilea grup va fi RX_2, adică chiar atom. Deci, clorura de calciu, clorura de magneziu sunt grupuri pare și exprimă elemente atomice egale. Aceleași elemente includ zirconiu, titan, staniu, crom, molibden etc. Greutățile atomice ale elementelor atomice egale sunt de 4 g. Aici

include: C, Q, Mg, Si, S, Ca, Ti, Cr, Te. Dintre atomii impari, 4n + 3, vor fi litiu, bor, fluor, sodiu, aluminiu, fosfor, clor, potasiu, vanadiu și mangan. Deci, în primul rând, împrejurarea că, exprimând în numere întregi rotunde mărimile greutăților atomice ale elementelor cele mai ușoare, se poate observa că greutățile atomice pare reprezintă greutăți 4n, iar greutățile atomice impare 4n + 3, ajunge la minte. Apoi, în această parte ulterioară a subiectului, cel mai mare interes în cercetarea lui Rydberg constă în faptul că, acceptând indicația derivată doar din elementele cele mai ușoare, iar restul nu poate fi luat, deoarece majoritatea greutăților atomice nu sunt suficient de clare. înțeles, acceptând indicația că atomic par = 4n , și atomic impar = 4n + 3, a studiat toate elementele, a calculat acele abateri care reprezintă mărimile efectiv observate. Numărat, de exemplu, să spunem așa. Luați sodiu: greutatea sa atomică, așa cum este definită de Stas și alții, este 22,995; presupunând n=5, obținem 4χ5+3=23. Prin urmare, diferența va fi foarte mică, 0,005. Să luăm rubidiu: conform definițiilor, greutatea sa atomică = 85 și presupunând n = 20, obținem 20χ4 + 3 = 83. Prin urmare, diferența este +2. Astfel, valoarea greutății atomice a fiecărui corp simplu va consta din numărul principal, care este determinat de regula de mai sus 4n pentru atomul par și 4n + 3 pentru atomul impar, plus diferența care reprezintă greutatea atomică reală. Astfel, pentru toate elementele cunoscute, el a exprimat mărimile greutăților atomice și a constatat că aceste abateri și diferențele pe care tocmai le-am indicat se modifică corect atât pentru elementele atomice pare, cât și pentru elementele atomice impare și reprezintă o modificare periodică, adică dacă punem deoparte de-a lungul axei absciselor, restaurăm valorile greutăților atomice, de-a lungul ordonatelor restaurăm acele diferențe care reprezintă adevăratele valori ale greutăților atomice și cele găsite în modul indicat mai sus, atunci obținem o curbă ale cărei ordonate vor fi deasupra sau sub axa absciselor. Astfel, se obțin două curbe ondulate - una pentru elemente atomice pare, cealaltă pentru cele atomice impare. Ceea ce este caracteristic este că curba ondulată, crescând în amplitudini

în părţile respective, atât pentru atomul par, cât şi pentru cel impar, prezintă pe alocuri nereguli, astfel încât nu există nicio îndoială că există vreo eroare în aceste serii, a cărei semnificaţie poate fi reţinută într-o oarecare măsură; dar există un anumit fel de schimbare periodică a acestor diferențe, astfel încât nu există nicio îndoială că ceva natural există și în legea indicată, întrucât aceste diferențe sunt supuse modificării, ca și alte cantități. Aici este posibil să ne așteptăm în viitor ca, la dezvoltarea acestei părți a subiectului, să se poată judeca nu numai, pe baza laturii generale a sistemului periodic, aproximativ cu mare încredere în caracteristicile mari, proprietățile. a elementelor, mărimea greutății atomice, dar va fi și posibil să judeci exact, adică să obții ceea ce se realizează în dezvoltarea detaliată a subiectului, adică mai întâi trebuie să înțelegi subiectul în termeni generali, apoi dezvoltați-l în detaliu și, întrucât într-o astfel de dezvoltare puteți realiza legi generale, aveți acuratețe absolută, puteți spera că, în timp, studiul acestui subiect va duce la faptul că valoarea greutăților atomice va fi determinată cu mare acuratețe . Aceasta constituie problema actuală a timpului, așa cum reiese din multitudinea de memorii care sunt în acest sens. Încă din a treia zi, la o întâlnire a Societății de Chimie, aici, la Sankt Petersburg, a fost pusă această întrebare. Recent a avut loc o întâlnire a Asociației Britanice și multe alte întâlniri ale chimiștilor și naturaliștilor și peste tot se pune o întrebare legată de asta.

(„Prelegeri de chimie teoretică, susținute la Cursurile superioare pentru femei”, litograf, ed., 1886/87)

Biblioteca „Runivers1”

O

FRAGMENTE SUPLIMENTARE DIN PRIMA EDIȚIE A „Fundamentals of Chemistry”

(mijlocul anului 1868 - începutul anului 1871)

Io

{LISTA GENERALĂ A ELEMENTELOR ("CORPURI SIMPLE") FĂRĂ GREUTĂȚI ATOMICE)

mijlocul anului 1868 (numărul 1)

Din capitolul 2

Primele legi ale chimiei despre eternitatea materiei, a corpurilor simple și a energiei chimice

[68] Numele acelor [69] corpuri simple care sunt aproape peste tot distribuite pe suprafața pământului sunt tipărite cu caractere aldine

și constituie materialul principal al corpurilor vizibile. Litere italice indică cele care se găsesc într-o formă separată sau combinată în pensiune, deși nu sunt distribuite peste tot sau se găsesc în cantități mici. Corpurile simple rare, dar bine studiate, sunt notate cu caractere simplu, iar cele rare și puțin studiate sunt cu caractere mici (nonpareille).

CORPURI SIMPLE

β £ corpuri simple, JO sinonimele lor § è și numele latin „g” pentru

despre unii

Vizualizați într-o stare liberă sau separată. la obişnuit temperatura si presiunea

Principalele locuri de distribuție în natură

Ag Silver, White me- În filoanele munților în formă liberă și în compusul Argentum talus, toate cu sulf, cu plumb și sulf, cu cupru și sulf cunoscut etc.

Al Aluminiu, sau argilă, AluminiuMetal alb ușor În cantități mari face parte din scoarța terestră; în combinație cu oxigen (alumină) în argilă care conține, pe lângă alumină, silice și apă
Ca arsen, arseniu, arsenicum metal gri În combinație cu sulf, fier, cobalt, în principal în venele munților. Combinarea acestuia cu oxigenul (arsenul alb) este o substanță otrăvitoare binecunoscută.
Au Aur, AurumMetal galben Se găsește liber în vene și roci libere numite placeri
În Bor Un corp solid, nemetalic, ca apa de NE a unor lacuri sub formă de borax (combinat cu oxigen și sodiu); în sare gemă sub formă de corp complex de boracit, din fisurile din apropierea vulcanilor cu vapori de apă, în combinație cu oxigen
Ba Bariu Metal, aproape alb, ușor Sub formă de rocă, în principal spate greu, care conține, în plus, oxigen și sulf, în filoanele munților
Fii beriliu sau gliciu alb metal ușor Rar, combinat cu oxigen, silice și alumină în berilul mineral [70]
Bi Bismut, Bismutum Metal roșcat-griÎn venele munților în stare liberă este destul de rar
Br Brom Lichid transparent maro închis, volatil În combinație cu K și Na din apa de mare, sare gemă și unele surse, găsite în cantități mici
Cu carbon, garboneum, cărbune, grafit și diamant; modificările sale În combinație cu H, O și N la plante și animale; în pământ sub formă de cărbune și în combinație cu Ca și O în calcare, în atmosferă în combinație cu 0 sub formă de dioxid de carbon

Ca   Calciu, Calciu Metal ușor, gălbui În roci pietroase, întotdeauna în combinație cu 0, silice, C și O etc.; în cenușa plantelor; în oase. Formează var cu oxigenul
Ce   Cerium, CériumMetal?Ceritul mineral rar conține Comm. oxigen cu siliciu, lantan și didimiu
Cd   Cadmiu, CadmiuMetal alb Împreună cu zinc, dar în cantitate mică
Cl   Clor, ChiorGas, galben-verzui În mare și orice apă sărată în comp. cu Na ca sare de masă

Co   Cobalt, Cobaltum Un metal gri Combinându-l cu oxigen, As și S sub formă de minereuri în vene, rare
Cr   Crom, metal Cro-mum Gri Combinându-l cu oxigen și fier în roci, nu des
Cs   Cesiu, Metal Gri de cesiu Împreună cu K, Na, Li în izvoarele saline, foarte puțin
Cu   Cupru, Cup-rom Metal roșu În roci separat și în combinație cu O, de asemenea cu Fe și S. Pe alocuri în cantități semnificative
Di   DidimMetal? Împreună cu ceriul, dar chiar mai puțin decât ceriul
Er   Erbium Metal? Foarte rar în Comm. cu oxigen în rare MHHepanáx, împreună cu ytriu
F   Fluorogaz, incolor? În combinație cu Ca sub formă de spat fluor în venele de munte [71]
Fe   Iron, Ferrum Grey metal Întotdeauna în combinație cu 0, cu S, cu CuO și altele aproape peste tot, deși puțin, uneori în mase întregi
H   Hidrogen, hidrogen Gaz incolor Apa conține VE în greutate; sub formă de apă și compuși în roci. Plantele și animalele îl conțin sub formă de apă și în combinație cu C, 0 și N
Hg   Mercur, Hydrargy-rum, mercu-rium Metal alb lichid Mai puțin frecvent, dar uneori în cantități destul de semnificative în formă liberă și combinat cu S în roci
J   Iod Un corp semi-metalic cenușiu Combinându-se cu K și Na în apa de mare și cenușă de alge
În   metal gri indiu Rareori în combinație cu S împreună cu minereurile de zinc
Ir   IridiumWhite metal greu Însoțește platina cu paladiu și altele
K   Potasiu sau potasiu Metal ușor gri Întotdeauna în combinație cu 0 și altele în roci pietroase, în cenușă de plante, în potasiu. Peste tot, dar de obicei puțin
La   Lithium Metal? Împreună cu ceriu și didimiu, pct. puţini
Li   LitiuCel mai ușor metal Întotdeauna în compuși cu 0 și altele în unele minerale, puțin, dar adesea

Mg   Gri magneziu metal ușor
MP   ManganBlack metal

Mo MolibdenMetal alb
N Azot, N i tro-gen ium' Gaz incolor
Na Sodiu sau sodiu Gri, metal ușor
Nb Niobiu Metal?
Ni Nickel Grey
Despre Oxigen, Oxigeniu Un gaz incolor
Os OsmiumBlack metal
P Fosfor, Fosfor Substanta nemetalica
Pb Lead, PlumbumGrey metal greu
Pd metal gri paladiu
Pt PlatinumMetal gri greu
Rb Rubidium Grey metal ușor
Rhodiu Gri
Ruteniu Gri metal
S sulf
Sb Antimoniu, antimoniu, metal gri

Stibium

Cu

Întotdeauna în combinație cu oxigenul și alte substanțe din apa de mare, în multe roci și plante

Insoteste Fe, Mg si Ca aproape peste tot < dar in cantitati mici. Uneori mase în combinație cu oxigenul ca mineral

Rareori găsit în mine, combinat cu sulf și plumb și oxigen

Aerul conține aproape */5 din acest gaz. Conectați,

amestecat cu C, H și O la plante și animale

În combinație cu C1 în sare, în apa de mare, cu O și alte substanțe, în pietre, peste tot [72J

Un metal rar care apare cu tantalul ca compus de oxigen

Împreună cu cobaltul, O, As, S în roci, rar

În apă 8/9, în aer V5, în scoarța terestră cu metale, metale și alte corpuri aproximativ 1/2, vii. și plante, pretutindeni și în sens. cantitate în articulații” liber în aer

Insoteste iridiu si platina

V

La plante și animale; în sol, uneori în mase, dar niciodată libere, în combinație cu O, Ca etc.

Uneori în mase, de obicei în Comm. cu S vene munti

Apare sub formă de platină, iridiu metal

Rareori în roci și placere în formă liberă

Împreună cu Cs

V

Satelit de platină

Satelit de platină

Liber în pământ lângă vulcani, în alte locuri conn. cu metale, O etc., de asemenea la plante și animale

Nu este obișnuit, de obicei în combinație cu S în roci

Se Seleniu Substanță semimetalică Însoțește sulful lângă vulcani și în alte cazuri, puțin
Si Siliciu sau siliciu, Siliciu O substanță semimetalică de culoare gri închis asemănătoare carbonului În pământ peste tot, în pietre etc., întotdeauna în combinație cu oxigenul, formând silice, adesea combinată cu alte substanțe și uneori silice separată, de exemplu, cuarț, munți. cristal și altele [73]
Sn Staniu, Stan- num Metal alb Mai puțin frecvent, în vene, combinat cu oxigen
Sr Stronțiu Un metal galben ca Ba în combinație cu O și S, sau O și C, în special în apropierea vulcanilor din lucrurile pământești.
Acel TantalMetal? Similar ca locație cu titanul, dar și mai rar
Te TelluriumMetal asemănător cu Se Rare în minereuri, liber și combinat
Ti Titan Metal feros Uneori găsit în roci, întotdeauna în combinație cu oxigenul, uneori împreună cu alți oxizi ai metalelor, în special fier
ThoriumMetal ?Toritul mineral rar, asemănător cu zirconul
Tl Thalium Un metal moale alb greu Găsit în cantități mici în pirite de fier. Pct. metal rar
Ur Uraniu Un metal greu gri? Un metal rar. În natură, în combinație cu oxigenul etc., în minereuri
Va Vanadium Grey metal? Rar. Combinat cu oxigen și plumb în unele mine. Însoțește fierul uneori
Wo Tungsten sau ciulin sau tungsten Metal gri Destul de rar, Com. cu oxigen și fier în minereuri
ʹY Ytriu Metal?În minerale foarte rare și puține, combinate cu oxigen, silice etc., împreună cu Er
Zn Zinc sau spyauter Metal gri Nu des, dar uneori în cantități semnificative, combinat cu S, de asemenea cu O, etc. în roci
Zτ ZirconiuMetal? („Fundamentals of a rare metal, in veins in combination with oxygen and silice, forms the mineral zircon of chemistry”, ed. 7, part 7, St. Petersburg, 1869, pp. 69-73)

2o

{LOCAȚIA ATOMICĂ ORIGINALĂ A ELEMENTELOR}

martie 1869 (numărul 2)

Din capitolul 19

Clorura de sodiu si clorura de hidrogen

[684] În capitolele precedente ne-am familiarizat cu cele mai importante relații și proprietăți reciproce ale celor patru elemente: hidrogen, oxigen, azot și carbon. Aceștia sunt uneori numiți organogeni, deoarece fac parte din substanțe organice, formează, prin combinare reciprocă, substanțe care sunt cele mai variabile și des întâlnite în natură. Este avantajos să începem cu ei prezentarea datelor și concluziilor de bază ale chimiei, nu numai pentru că ei și mulți dintre compușii lor sunt cei mai familiari tuturor, nu numai pentru că ei și compușii lor participă la aproape toate transformările chimice bine studiate (amintim înlocuirea hidrogenului, compușilor cu apă, oxidarea cu oxigen, reducerea cu cărbune etc.), dar și pentru că compușii lor reciproci pot servi ca tip pentru toți ceilalți compuși chimici, adică reprezintă astfel de relații atomice în care și asemănător cu care alte elemente sunt combinate între ele.

Hidrogen HH   Amoniac H_3N

Apă H_2O Gaz de mlaștină H_4C

Iată cele mai simple patru combinații ale acestor elemente. În particula ήχ, există unul, doi, trei și patru atomi de hidrogen pe atom de element. Conexiunile unui atom de oxigen cu 3 sau 4 atomi de hidrogen nu sunt cunoscute ; aceasta înseamnă că atomul de oxigen nu are unele dintre proprietățile găsite în atomii de carbon și azot.

Mai mult, într-un articol despre hidrocarburi, s-a arătat că capacitatea carbonului de a forma mulți compuși cu hidrogen și oxigen poate fi dependentă de capacitatea acestuia.

pentru a forma un gaz de mlaștină a cărui particulă [685] conține H_4 pe C. Așa este și pentru alte elemente: capacitatea de a forma un anumit compus cu hidrogen (sau un element similar cu acesta) face posibilă aprecierea compoziției multor altor compuși ai acestui element. Deci, dacă știm că elementul M se combină cu hidrogen, formând HM și nu formând H_2M, H_3M, HmMt, atunci putem crede că acest element va da compuși M_2O, M_3N, MHO, MH_3C etc. Astfel, de exemplu, clor. Dacă aflăm

că un alt element R, cum ar fi oxigenul, dă particulei H_2R cu hidrogen, atunci ne putem aștepta să formeze compuși similari cu peroxidul de hidrogen, oxizii metalici, dioxidul de carbon, monoxidul de carbon etc. Cum ar fi, de exemplu, sulful. Aceasta înseamnă că elementele pot fi distinse prin asemănarea lor cu H, O, N, C și, conform acestei asemănări, dacă nu proprietăți (de exemplu, aciditate și alcalinitate), atunci cel puțin compoziția a cel puțin unora dintre compușii lor. poate fi prezis.

Cu toate acestea, elementele nu pot fi distinse clar prin asemănarea lor cu H, O, N și C sau, după cum se spune, prin atomicitatea lor, deoarece există mai multă varietate în natura elementelor decât în cele patru pe care le-am descris. Multe elemente dau compuși similari, de exemplu, compușilor de oxigen și compușilor de azot și carbon. Acesta este, de exemplu, sulful. Formează nu numai compușii menționați mai sus care prezintă similitudini cu oxigenul, ci și compusul SO_2, care este similar cu CO_2 nu numai ca compoziție, ci și ca caracter. Mai mult, compușii diferitelor elemente considerate de noi prezintă multe asemănări reciproce și eterogene. Deci, C cu O dă CO și CO_2, așa cum N formează NO și NO_2, știm deja C_2H_2 (acetilenă), C_2N_2 (sinerodă), etc. Puteți, probabil, să comparați ozonul O_3 sau OO_2 cu CO_2, NO_2, SO_2, ClO_2, BaO_2, etc. Dar, desigur, comparații ca acestea vor fi complet arbitrare, dacă nici în alți compuși, nici în caracter general, elementele comparate vor avea ceva în comun. Prin urmare, nu este întotdeauna posibil să comparăm fiecare element cu unul dintre cei pe care i-am luat în considerare și, uneori, este inutil. Studiul compușilor chimici nu trebuie să constea doar în indicarea compoziției lor cantitative, chiar parțiale, ci necesită o definiție.

diviziuni ale naturii lor chimice, adică indicii ale reacțiilor la care sunt capabili. Astfel, clorul, care este similar cantitativ cu hidrogenul, deoarece intră în diferite particule în aceeași cantitate ca și hidrogenul, chiar fiind capabil să înlocuiască direct hidrogenul, este similar în natura reacțiilor sale [686], mai ales nu cu hidrogenul. , ci la oxigen . , deoarece, ca și acesta din urmă, se combină direct atât cu metale, cât și cu metaloizi C. Astfel, strict vorbind, fiecare element are proprietăți independente, dar unele dintre ele au câteva trăsături comune cu cele pe care le-am luat deja în considerare. Prin urmare, fără a acorda o semnificație absolută împărțirii corpurilor în volum, o vom folosi (în lipsa altuia, început mai bun) ca început pentru aranjarea pe rând a elementelor rămase și, prin urmare, vom descrie mai întâi elementele cele mai asemănătoare cu hidrogen, apoi la oxigen, azot și carbon.

Hidrogenul formează particula de H_2; prin urmare, astfel de elemente monoatomice R și M precum hidrogenul H formează compuși HR, HM și RM. Cel mai bun exemplu în acest sens este clorura de sodiu NaCl, sau sarea comună, deoarece clorul și sodiul din compușii lor seamănă cel mai mult cu hidrogenul în compoziția parțială și chiar în multe privințe în caracterul chimic.

Compuși cu hidrogen   HNNNOCH3HCN

» clor   Cl2,HC1C12O,NOUS1CH3C1CN

» sodiu   Na2?,NaClNa2O,NaHONaCH3NaCN

În același timp, H_2O este un oxid indiferent, HSO este un acid și HNaO este un alcali; cu toate acestea, există multe asemănări în caracterul general al compușilor H, Na și C1.

Pentru a începe familiarizarea cu elementele monoatomice similare și compușii acestora, alegem sarea de masă ca substanță binecunoscută și care servește în practică ca sursă pentru obținerea clorului și a sodiului și a compușilor acestora, iar în știință ca prototip, sărurile, ca o clasă specială. a compuşilor chimici. Descrierea clorului și a sodiului, precum și a elementelor similare acestora, ne vor introduce în noi domenii ale chimiei,

căci, dintre restul elementelor, multe formează compuși care seamănă cel mai mult cu cei cu care ne vom întâlni în capitolele următoare. Deci, sodiul este un reprezentant al naturii chimice (sau funcției, administrării, după cum se spune uneori) a metalelor care alcătuiesc majoritatea corpurilor simple. Cu el vom începe următorul volum al acestei lucrări, dedicat în principal cunoașterii proprietăților chimice ale metalelor și compușilor acestora.

(„Fundamentals of Chemistry”, ed. 1, partea 1, St. Petersburg, 1868, pp. 684-686)

Zo

{MESAJUL DESCHIDERII SISTEMULUI DE ELEMENT}

martie 1869 (partea a 2-a)

Din prefață

[II] Aplicațiile directe ale cunoașterii la posesia conștientă a naturii constituie forța și garanția dezvoltării ulterioare a științelor. De aceea, munca mea și-a găsit un loc în aplicarea practică a cunoștințelor chimice la comunitate, munca în fabrică, agricultură, la explicarea fenomenelor vieții organismelor și a pământului însuși etc. Ori de câte ori a fost posibil, am încercat să conectez un interes teoretic cu unul pur practic.

Aceste explicații determină deja mult în termeni generali și în particularitățile lucrării propuse. Mai mult, am încercat să leg fiecare generalizare de o serie de fapte particulare pentru a da animație concluziilor și pentru a le lipsi pe acestea din urmă de

semnificația neîntemeiată pe care o dobândesc legile științei atunci când sunt prezentate dogmatic.

Valoarea limitată pe care o au, după părerea mea, unele dintre ipotezele chimice existente (de exemplu, ipoteza atomicității elementelor, capitolul 16ga tot p. 684, 734 etc.), nu îmi permite să le plasez, cat isi doresc acum multi, pe primul plan al intregii prezentari si subordoneaza-le interesului lor temporar tog

structura generală a direcției de chimie, pe care a fost de dorit să o transmit.

Având în vedere acest lucru, am încercat să pun și acele generalizări și ipoteze, care parțial [III] sau total îmi aparțin personal *, în locurile lor respective, nu încercând să le dau aparența de completitudine, ci expunându-le doar ca încercări în picioare. în legătură cu direcţia generală pe care, după părerea mea, o are ştiinţa noastră în prezent. În această direcție, ne lipsește încă un principiu comun, de legătură: cunoștințele legate de latura cantitativă a transformărilor chimice au depășit cu mult studiul relațiilor calitative; ambele par acum separate; legătura lor, clară în unele cazuri particulare, ar trebui, mi se pare, să formeze firul a cărui ghidare îi va conduce pe chimiști din labirintul stocului de date modern, deja semnificativ, dar mai degrabă unilateral.

Sistemul de distribuție a elementelor în grupuri și relația lor reciprocă în funcție de mărimea greutăților atomice adoptate de mine în această lucrare sunt exprimate în tabelul plasat pe spatele acestei foi. Principalele date care au servit la compilarea acestui sistem au fost raportate de mulți la reuniunea din martie a Societății Ruse de Chimie, stabilită la Universitatea din Sankt Petersburg. și .sunt dezvoltate în partea a doua a lucrării mele.

Mendeleev

Sankt Petersburg, 1869, martie

("Fundamentals of Chemistry", partea 1, ed. 1ChSP6., 1869, pp. I.-Sch)'

* De exemplu, despre energia chimică (în Partea I, Capitolul 2 și Partea II), despre legătura inseparabilă a anumitor compuși chimici cu alții nedefiniti precum soluțiile, amestecurile izomorfe etc. π. (1-4 și II), pe reacțiile inverse (I și II), ipoteza despre limita compușilor chimici (n - 16 și II), ipoteza despre cauza legii parității acțiunilor (1-16), generalizări legate de formarea nitrililor (I -28), de capacitatea termică și alte proprietăți fizice (H)? ipoteza despre structura compușilor de siliciu (II), sistemul de elemente (II) etc. P.

4o

{DESPRE METALELE PĂMÂNTURILE RARE ȘI DESPRE GREUTATEA ATOMICĂ A URANIUULUI}

martie 1870 (numărul 3)

Din capitolul 5

Zinc și cadmiu

(Indiu, cerite și gadolinite)

... [189] Grupul de metale, asemănător, după toate probabilitățile, cu magneziul, ^ este format din metale cerite foarte rare, care fac parte din minerale nu multe și chiar și atunci destul de rare.

Metalele despre care vrem să vorbim acum se numesc individual metale cerite, care aparțin: ceriu, lantan și didimiu, și gadolinite, care includ: ytriu, erbiu și terbiu. Aparent, toriul aparține aceluiași grup de metale, deși nu apare împreună cu metalele anterioare, în timp ce cele șase metale menționate se însoțesc de obicei unul pe celălalt. Toriul este mai asemănător cu zirconiul și, prin urmare, va fi descris mai târziu.

Dar niciunul dintre ele nu a fost încă studiat cu deplinătatea cuvenită, astfel încât există multe îndoieli cu privire la proprietățile lor și chiar uneori există îndoieli cu privire la existența unora dintre aceste metale ca elemente chimice independente, deoarece proprietățile multor compuși ai aceste elemente sunt atât de asemănătoare între ele, încât fără un studiu complet atent nu se poate fi sigur de absența identității dintre ele. Acesta este, de exemplu, terbiul dintre ei. Se găsesc sub formă de săruri ale acidului fosforic și metalelor fluorurate și sub formă de compuși silicios în multe minerale rare și anume: în cerit, monazit, chevki-nite, gadolinit, alanit, eschinit etc. Prelucrarea inițială a acestora. mineralele nu reprezintă nimic caracteristic şi va reieşi clar din cunoaşterea compoziţiei compuşilor respectivi şi ♦ a metodelor prin care compuşii asemănători acestora sunt transformaţi în oxizi. De exemplu, un număr semnificativ

Aceste metale sunt obținute în prezent din mineralul gadolinit, situat în Suedia, și descompuse într-o pulbere fină cu acid sulfuric puternic, în timp ce silice [190] rămâne insolubilă, iar oxizii metalici care erau în combinație cu acesta trec în soluție în stare de săruri sulfat. La un amestec dintr-o soluție de astfel de săruri se adaugă acid

oxalic, iar ceritele și gadolinitele precipită, iar majoritatea impurităților rămân în soluție. Prin calcinarea precipitatului rezultat de săruri oxalice se obțin oxizii acestora, care sunt deja supuși unei separări ulterioare sub formă de săruri. Principala proprietate a ambelor grupe ale acestor metale este că dau săruri sulfat capabile să dea compuși dubli cu sare sulfat de potasiu. Această proprietate este observată în toate metalele din grupul magneziei și, prin urmare, ar trebui să fie clasificate pe bună dreptate ca aceste metale. Dar până acum, izomorfismul cu magneziul nu a fost suficient dovedit pentru ei. Diferența dintre cele două grupe menționate mai sus ale acestor metale (cerite și gadolinite) constă în proprietatea sărurilor duble astfel obținute. Sărurile duble de cerit sunt insolubile în exces de soluție de sulfat de potasiu, în timp ce sărurile de gadolinit sunt solubile. Cu toate acestea, există o contradicție în acest sens, care este foarte clară din faptul că în conceptul de solubilitate, desigur, se află ideea doar a gradului relativ de solubilitate. Conform instrucțiunilor unora (De La Fontaine), sarea de terbiu este greu solubilă într-o soluție de sulfat de potasiu, astfel încât se află împreună cu cerite în partea insolubilă. Conform mărturiei altora (cum ar fi Bunsen și Bar), se dizolvă împreună cu ytriul. Ca urmare a acestei contradicții, ei chiar neagă existența terbiului ca al treilea metal din seria gadolinitului. În general, ceritele sunt mai studiate decât gadolinitele, mai ales că ceritele se găsesc în număr mai mare și mult mai des și mai devreme descoperite și anume: în 1803 Berzelius a descoperit ceriul, iar în 1839 Mozander a descoperit lantanul și didimiul. Prin urmare, ne vom opri mai detaliat asupra metalelor acestei grupe, iar în ceea ce privește gadolinitele vom menționa doar proprietățile ytriului singur, ca fiind cel mai studiat dintre aceste metale, remarcând că oxidul de ytriu este alb, iar oxidul.

terbiul (considerat de Bunsen a fi oxid de erbiu) este roz, în timp ce oxidul de erbiu este galben. Natura compușilor de ytriu și diferența lor față de anumite metale similare cu acesta este determinată de următoarele reacții cele mai importante. În sărurile de ytriu, alcaliile dau un precipitat alb de oxid apos, insolubil într-un exces de alcali, ceea ce este modul în care alte gadolinite diferă de compușii de aluminiu, zinc și altele. Nu în acest sens sunt cerite asemănătoare cu gadolinitele. Cu Na_2CO_3 și toate sărurile carbonatice solubile de ytriu, precipită sare de carbon, similar altor gadolinite și cerite. Acidul oxalic precipită ytriul din sărurile sale sub formă de sare oxalic-ittriu, dar din: un amestec cu erbiu și terbiu, precipită mai întâi oxalic-erbiu, apoi terbiul oxalic și numai în final sare oxalică de ytriu. Acest lucru distinge gadolinitele de compușii de glicină, precum și de compușii de zirconiu și multe alte metale. De asemenea, se pot distinge de compușii de gliciu prin faptul că clorura de gliciu anhidră este volatilă, în timp ce clorura de ytriu nu este. Trebuie remarcat faptul că [191] o soluție de amoniac este capabilă să dizolve oxidul de ytriu apos proaspăt precipitat, care este, de

asemenea, caracteristic multor alți oxizi apoși din grupa magneziенă. În general, ytriul este precipitat din soluții mai târziu decât erbiul și terbiul, care, împreună cu culoarea, servește la caracterizarea acestui gadolinit. Deci, de exemplu, prin intermediul amoniacului, se obține mai întâi un precipitat colorat, care conține erbiu și terbiu, iar apoi un precipitat incolor de oxid de ytriu apos. Ponderea ytriului este încă foarte îndoielnică, ceea ce, de exemplu, este evident din faptul că De La Fontaine dă o cotă de 74,5, iar Bunsen 71,7; Mozander dă 64,3. Mărimea cotei de erbiu și terbiu, desigur, este exclusă, chiar dacă există chiar îndoieli cu privire la locația reală a unuia dintre ele. Potrivit mărturiei lui Bunsen, ponderea erbiului, considerată de De Lafontaine a fi terbiu, este de 112,6. Separarea ytriului de erbiu (după Bunsen și Bar) se poate baza pe faptul că sărurile nitrat ale ambelor, atunci când sunt încălzite, dau mai întâi săruri bazice *, iar sarea de erbiu este, de asemenea, greu solubilă,

* Compoziția acestei săruri este H3YNO5 sau YN2OβYH2O22H2O, presupunând că sarea de mijloc conține, ca și sarea de magneziu, YN2Ofi.

în timp ce sarea de ytriu se dizolvă ușor; sărurile de erbiu, ca sărurile de didimiu, dau un spectru de absorbție, în timp ce sărurile de ytriu nu. Ceritele sunt mult mai studiate din toate punctele de vedere, mai ales că există și o posibilitate ușoară a deosebirii lor între ele. Ceriul se caracterizează în compușii săi prin faptul că oxidul său trece cu ușurință în cel mai înalt grad de combinație cu oxigenul și devine maro și galben, iar în stare anhidră, adică după calcinare, nu se dizolvă nici în acid clorhidric slab. sau în alți acizi aposi, dar se dizolvă numai în acid sulfuric puternic, formând o soluție galben-roșie, în care o parte din ceriu se află în starea de cea mai mare stare de oxidare, eliberându-și ușor oxigenul, ca oxidul de mangan, cu care, aparent, , ceriul este similar în multe privințe. Oxidul de ceriu apos în prezența alcalinelor este oxidat de clor, formând gradul de compus menționat mai sus, în timp ce lantanul nu produce acest lucru și oxidul său nu dă un grad atât de mai mare de compus și, prin urmare, în timpul tratamentului cu clorul menționat, lantanul. rămâne în soluție, în timp ce ceriul este eliberat din soluție. Oxidul de lantan calcinat, insolubil în apă, se dizolvă foarte ușor în acid azotic pur și slab. Acest lucru depinde de faptul că lantanul nu dă un grad atât de mai mare de compus ca ceriul, la fel cum, de exemplu, magneziul nu dă cel mai înalt grad de compus, în timp ce manganul formează un grad atât de ridicat de compus. Didimiul, conform unor rapoarte, oferă și cel mai înalt grad de conexiune, dar trebuie să fie foarte fragil. Hidratul său roz diferă foarte ușor de hidratul incolor de lantan, iar diferența dintre sărurile de lantan și sărurile de didim este aceeași; săruri roz de didim. Este foarte ușor să distingem lantanul de didim pe baza nu numai pe această proprietate, ci și pe faptul că soluțiile de săruri de didim au proprietatea remarcabilă de a absorbi anumite raze de lumină, drept urmare dau un spectru special (Partea 2). , p. 82), care ήβ produce [192]săruri de lantan, astfel încât această metodă foarte sensibilă poate fi folosită

la separarea compușilor de lantan de didimiu prin orice mijloace. Pentru a afla prezența sărurilor de didimiu, este suficient să aveți cel puțin o soluție slabă a acestor săruri.

Într-o sticlă obișnuită sau într-o eprubetă, puneți o astfel de soluție în fața fantei tubului obiectiv al unui proiectil spectral care oferă un fel de spectru continuu, de exemplu, de la o lumânare aprinsă. Apoi razele de lumină, care trec prin soluția de didim, dau un spectru de absorbție și, prin urmare, în spectrul continuu apar linii negre, care nu existau deloc în ea înainte. Dintre aceste linii negre, două sunt deosebit de remarcabile prin claritatea lor: una situată lângă locul liniei galbene de sodiu, și anume spre partea portocalie a spectrului, iar cealaltă este situată în partea verde a spectrului. Separarea lantanului de didim se bazează, printre altele, pe proprietatea unei soluții de sare de sulfat de lantan saturată la 7° de a elibera o cantitate semnificativă din această sare atunci când este încălzită la 40°, ceea ce este caracteristic didimiului doar la o cantitate mică. măsura și, prin urmare, având un amestec de săruri sulfat ale ambelor metale, acesta poate fi împărțit prin repetarea diviziunii de mai sus de mai multe ori. Este disponibil și ceriu, după unele indicații. să se separe de lantan și didimiu sub formă de săruri de crom prin amestecarea oxizilor de cerit cu acid cromic și încălzirea acestui amestec la aproximativ 115°. Când este tratat cu apă, ceriul rămâne într-o stare insolubilă, în timp ce lantai și didimiul trec în soluție. Dintre cerite, ceriul în sine a fost cel mai studiat. Despre lantan, se poate observa că sărurile sale sunt incolore, dar, apropo, sunt foarte asemănătoare ca reacție cu sărurile de ceriu *. Din clorură de ceriu amestecată cu clorură de potasiu și amoniac, Wöhler a obținut ceriu metalic sub acțiunea sodiului. Acesta din urmă are aspectul unui metal gri, cu o nuanță intermediară între fier și plumb. Acest metal este moale ca plumbul; specific

* Ar fi foarte interesant să confirmăm validitatea afirmației conform căreia sarea baritică de carbon precipită complet sarea de lantan la rece, ceea ce poate indica necesitatea modificării formulei date acum sărurilor acestui metal, deoarece sarea baritică de carbon precipită la rece. numai oxizii având compoziția R2O3, în timp ce lantanul, ceriul și didimiul sunt atribuiți compoziției RO în oxizii lor, iar sărurile oxizilor similari, din câte se știe, nu sunt precipitate de sarea de carbon baritic la rece. Mai mult, este remarcabil pentru lantan faptul că hidroxidul său, agitat cu o cantitate mică de iod, dă o colorare puternică, asemănătoare cu cea produsă de amidon. Și această afirmație necesită o confirmare suplimentară.

greutatea sa la 12° 5,5; la incalzire, se oxideaza, iar sub forma de pulbere se aprinde chiar si la foc mic. Descompune apa doar la punctul

de fierbere, apoi foarte slab; dar din acizi eliberează foarte ușor hidrogen; acidul azotic puternic dă oxidul său brun. Oxidul de ceriu, așa cum sa menționat mai sus, este capabil să fie oxidat, în special în stare apoasă sau când este calcinat. Oxidul rezultat are compoziția $CeOCe_2O_3=Ce_3O_4$. O astfel de compoziție, așa cum vom vedea mai târziu, este reprezentată de oxizii multor alte metale din grupa magneziene; dar pentru acesta din urmă, oxidul de compoziție R_2O_3 este cunoscut și separat, în timp ce pentru ceriu toate încercările de a obține acest oxid au fost eșuate. Ca și compușii de mangan corespunzători, compușii și toate soluțiile care conțin cea mai înaltă stare de oxidare menționată mai sus a ceriului sunt capabile să elibereze clorul cu acid clorhidric și să dea compuși care conțin sarea de oxid de ceriu CeO. Prin urmare, compușii de oxid de ceriu brun sunt ușor transformați în compuși normali de oxid de ceriu. Trebuie remarcat faptul că toate soluțiile care conțin oxid brun acționează într-un mod puternic oxidant: transformă, de exemplu, sarea oxidului de mangan în peroxidul său, oxidul cromic în acid cromic, înlocuiesc iodul din iodura de potasiu, sulful este izolat din hidrogen sulfurat. , etc., ceea ce dovedește marea inconsecvență a acestui cel mai înalt grad de oxidare, care, probabil, nu s-a obținut în stare separată de aceasta; combinația sa cu oxidul sub formă de oxid brun este foarte permanentă și în stare separată. Dintr-o soluție de săruri de ceriu, de exemplu. $CeCl_2$, amoniacul eliberează un precipitat alb de oxid de ceriu CeH_2O_2 hidrat, care devine galben în aer. Acest precipitat este insolubil într-un exces de alcali, la fel ca precipitatul produs în sărurile de ceriu de către sărurile carbon-alcaline. Cu toate acestea, un exces de săruri carbon-alcaline dizolvă precipitatul de sare carbon-ceriu. Pentru a caracteriza ceriul, observăm că fluorura de ceriu este insolubilă în apă, iar clorura de ceriu nu este volatilă, ceea ce arată din nou asemănarea acestui metal cu metalele alcalino-pământoase.

Ceriul, lantanul și didimiul sunt, fără îndoială, extrem de asemănătoare între ele și chiar sunt amestecate în natură. în care

ele reprezintă greutăți atomice apropiate, și anume, din câte se știe, probabil nu tocmai exact, picerium este 92, paylantana 90 (după alții 94), pay didymium este 95. Fără îndoială, cotele lor sunt apropiate una de cealaltă și vom vezi mai târziu câteva alte exemple de același fel. Acestea sunt nichelul și cobaltul, iar cotele lor sunt extrem de apropiate; rodiu, ruteniu și paladiu, pe de o parte, și iridiul, osmiul și platina, pe de altă parte, sunt, de asemenea, elemente care sunt foarte asemănătoare între ele și au greutăți atomice foarte asemănătoare. Fierul și manganul sunt apropiate ca proprietăți unul de celălalt, iar cotele lor sunt, de asemenea, foarte apropiate. Din aceasta putem concluziona că în seria elementelor există două clase care sunt asemănătoare între ele; într-o clasă de elemente, substanțele similare reprezintă o creștere treptată a greutății atomice, în conformitate cu o schimbare treptată a naturii și proprietăților compușilor. Cunoaștem deja un exemplu în acest sens în halogenuri, metale alcaline, în metalele alcalino-pământoase și vom vedea multe

alte corpuri simple în viitor. O altă categorie de elemente similare se caracterizează prin faptul că, cu marea asemănare care există aici, nu există nicio diferență, sau, mai corect, nu există o diferență semnificativă în mărimea greutății atomice a elementelor similare. Motivul diferenței în prima categorie de elemente similare este foarte clar din diferența semnificativă în greutatea atomilor elementelor similare, dar pentru metalele din a doua categorie motivul diferenței vizibile nu constă în dimensiunea și greutatea. a atomului, dar, desigur, în alte diferențe interne ale materiei care alcătuiesc atomii. asemenea elemente similare, asemănătoare cu diferența care se observă între izomerii corpurilor complexe Z 94 | nye. Între acestea din urmă, se cunoaște mai multe tipuri de izomerie: un fel de astfel de izomerie, numită polimerizare, este foarte ușor de înțeles, deoarece greutatea unei particule de corpuri polimerice nu este aceeași. Am văzut un exemplu în acest sens în hidrogenii carbonați omologi cu etilena, dar există un alt tip de izomerie numită metamerism. Corpurile metamerice au aceeași greutate a unei particule, dar între timp în ei distribuția părților sau atomilor în interiorul particulei nu este, fără îndoială, aceeași, deoarece reacțiile lor sunt diferite și se degradează sub aceeași influență.

pentru diverse produse. Am văzut un exemplu în acest sens în clorură de etilenă și clorură de etiliden (Partea I, p. 566) și în alți compuși izomeri cu structuri diferite (Partea I, p. 569). Numărul de astfel de exemple în chimia organică este foarte mare. În elemente similare, dar similare, reprezentând greutăți atomice apropiate, vedem ceva similar cu ceea ce observăm în acești compuși metamerici. Între ei există metameri care sunt foarte asemănători în proprietăți [de exemplu, CH3CHNS12 și CH2C1CH2C1, de asemenea eter metilic acetic CH3COO(CH3) și ester metilic formic HCOO(CH2CH3)], dar există mulți astfel de proprietăți ale căror proprietăți diferă semnificativ [pentru de exemplu, acid acetic CH3COO(H) și metil eter formic HCOO(CH3)]. Același lucru este valabil și pentru elementele cu greutăți atomice similare. Sodiul (23), magneziul (24), aluminiul (27), siliciul (28), fosforul (31), sulful (32) și altele au greutăți atomice similare și, în același timp, o diferență clară de caracter chimic, în timp ce ceriul, lantanul și didimiul, precum și fierul, manganul, nichelul și cobaltul au greutăți atomice la fel de apropiate și, între timp, prezintă multe asemănări în caracterul lor.

Din capitolul 8

Analogi de fier: cobalt, nichel, mangan, crom și uraniu

[381] Grupul de fier include de obicei ?/pawU = 120, deoarece acest metal destul de rar în natură formează UO și oxid de U2O3 ca elemente ale grupului de fier; în plus, ambii oxizi dau sărurile corespunzătoare cu acizi, iar oxidul este ușor transformat într-un oxid prin oxidare. Mai mult, uraniul metalic are o densitate de 18,4 și o greutate a atomului de 120 și, prin urmare, volumul atomului său este de 6,5 și

astfel volumul atomului său este aproape... de cel al metalelor din grupa fierului (aproximativ 7). Oxizii și sărurile sale sunt colorate ca toate celelalte elemente din seria fierului. Dar cu această asemănare cu elementele grupului fierului, uraniul prezintă și multe trăsături distinctive care îl fac să fie precaut să îi permită să se apropie de fier. Deci, de exemplu, uraniul formează un oxid foarte constant, dar nu dă clorura de uraniu corespunzătoare U2C16, iar în aceste circumstanțe (la

turnarea oxidului de uraniu amestecat cu cărbune într-un jet de clor uscat), în care s-ar aștepta la formarea unui compus, dă clorură de uraniu UG12. - ., caracterizată prin volatilitate, netipică într-o asemenea măsură [382] a unei clorură de metal RG12 din această grupă, deși similară, în ceea ce privește capacitatea de oxidare și în reacții, cu clorura de crom. Această volatilitate a UG12 este cu atât mai remarcabilă cu cât ponderea și densitatea uraniului sunt mari și mai mari decât cele ale analogilor de fier. Mai mult, sub acțiunea hidrogenului, clorura de uraniu UC12 este lipsită de o parte din clorul conținut în ea, formând cel mai scăzut grad de compus, care din nou nu este caracteristic niciunui dintre metalele clorurate descrise. Mai mult, nu pierde jumătate din clor, ca și diclorură de cupru, ci mai puțin de jumătate. Oxidul de uraniu U2O3 se combină cu bazele mult mai ușor decât oxizii de fier și analogii săi, formând astfel un fel de săruri; astfel, în sărurile de oxid de uraniu, alcaliile caustice produc un precipitat nu de oxid de hidrat, ci de sare de uraniu-alcalină. De exemplu, potasa caustică dă un precipitat de K2U4O7, care este insolubil în apă și este folosit, ca și compușii săi corespunzători, ca vopsea galbenă și mai ales ca amestec în sticlă, care se transformă din oxid de uraniu într-un verde-galben foarte caracteristic. culoare. . . Dacă adăugăm la aceasta că uraniul metalic * are o greutate specifică extrem de mare, care nu este caracteristică metalelor din grupa fierului, ci doar atât de puține metale precum aurul și platina și, în plus, să remarcăm că oxidul de uraniu nu dau săruri medii normale U2X6 , care formează oxizi ai altor metale din grupa fierului, dar corespunzând doar sărurilor lor principale U2O2X2, atunci includerea uraniului în grupa fierului devine îndoielnică în multe privințe. Dacă păstrăm pentru compușii de uraniu formulele pe care le-a dat Peligo, atunci uraniul este mai probabil să aibă atât caracteristicile fizice, cât și natura acidă a oxidului său.

* Uraniul metalic a fost preparat de Peligo, care a studiat și mulți alți compuși ai uraniului. Pentru a face acest lucru, clorură de uraniu UC12 este amestecată cu NaCl și KS1 și Na metalic, încălzit într-un creuzet; se obține o pulbere care, la căldură intensă, se topește într-un metal solid. Uraniul descompune acizii, eliberând hidrogen.

O. Fragmente din prima ediţie a Fundamentelor de chimie

există o mare asemănare cu metale grele precum cele similare cu platina și poate că există o inexactitate în determinarea dimensiunii atomului său. Poate că greutatea atomului de uraniu ar trebui dublată pentru că, printre altele, metale atât de grele (densitate 18,4) precum uraniul se găsesc doar printre cele cu o greutate atomică mare. Exemple sunt platina, osmiul și iridiu. Greutatea lor atomică este de aproximativ 197, densitatea lor este de aproximativ 22. Paladiul, rodiul și ruteniul sunt similare cu ele, densitatea lor este de aproximativ 1, iar greutatea unui atom este de aproximativ 105.

[383] Densitatea a scăzut, iar greutatea atomului a scăzut și ea. Uraniul pare să stea în aceeași relație cu elementele din seria fierului ca Pt și P1; ponderea sa (120) și densitatea sa este de peste două ori mai mare decât cea a fierului și a analogilor săi. Dar dacă ponderea uraniului este apropiată în același timp de cea a paladiului, rodiu și ruteniu, atunci densitatea este aproape de două ori mai mare. Plumbul (densitatea 11.3), mercurul (13.6), aurul (19.3) și unele altele care au o densitate semnificativă, au în același timp o greutate mare a atomului, și anume aproximativ 200. Dacă greutatea atomului de uraniu este crescută de două ori și pune U = 240, atunci oxidul de uraniu UO_3 va fi un analog al SO_3, CrO_3, iar oxidul de azot UO_2 va fi un analog al SO_2, TeO_2, Sn O_2, atunci va deveni clar: 1) absența UC16, deoarece există fără $CrCl_6$, $TeCl_6$ etc., 2) volatilitatea UC14, similară cu volatilitatea $SnCl_4$ etc., 3) capacitatea de a da cel mai mic grad de combinație cu clor, pur pur și $TeCl_4$ pierde, de asemenea, o parte din clor, 4) incapacitatea oxidului de uraniu de a da alaun, pe care oxizii analogi îl formează, 5) proprietăți acide slabe ale oxidului de uraniu UO_3, cum ar fi CrO_3, TeO_3, 6) proprietăți de bază ale aceluiași oxid. Acesta din urmă se observă la trecerea de la SO_2 (S = 32) la SeO_2 (Se = 79) și la TeO_2 (Te = 128). Cu o greutate atomică mică în SO_2, nu există urme de proprietăți de bază, cu o greutate semnificativă a telurului în oxidul său de TeO_2, o capacitate slabă de a se combina cu acizii și proprietățile unui acid slab sunt deja indicate. În oxidul de uraniu UO_2, aceste caracteristici ar trebui să fie și mai dezvoltate, deoarece, în ipoteza de mai sus, greutatea sa atomică este foarte mare (240). Dar pentru a confirma sau infirma o astfel de presupunere cu privire la greutatea atomică a uraniului, ar fi necesar: 1) să se determine densitatea vaporilor de clorură de uraniu volatilă, care poate fi UG12 (U = 120)

sau UC14 (U = 240), 2) studiază cel mai scăzut grad de compus de uraniu,

3) determinați capacitatea de căldură a metalului însuși și a compușilor săi,

4) pentru a studia formele compușilor cristalini ai oxidului de uraniu etc. Deși acest lucru nu este cunoscut, este imposibil să se

afirme asemănarea oxidului de uraniu cu Fe2O3, Cr2O3, A12O3 etc., sau cu SO3, CrO3, FeO3 etc. Absența în uraniu a capacității de oxidare ulterioară și capacitatea de căldură cunoscută a oxidului de uraniu vorbesc mai degrabă în favoarea ultimei ipoteze. Regnault a determinat capacitatea termică a oxidului de uraniu = 0,062. Dându-i formula UO, adică considerând uraniul ca analog al fierului și oxidul de uraniu ca oxid analog al acestuia, obținem capacitatea termică a particulei = 136 0,062 = 8,4; capacitate termică parțială MgO=9,8, ZnO=10,l, HgO=ll.2, PbO=ll.4. În ceea ce privește dimensiunea cotei, U este între Zn și Hg și, prin urmare, ne-am putea aștepta (Capitolul 3) pentru el, capacitatea de căldură a particulei este de aproximativ 10,5, prin urmare există puține probabilități ca formula oxidului de uraniu să fie HO. Dacă uraniului i se dă o greutate atomică de U = 240, atunci compoziția protoxidului de azot va fi UO2, iar capacitatea termică parțială va fi de 16,9. Știind că capacitatea termică parțială a lui MnO2=13,8, SnO2=14,0, PbCl2=18,5, PbJ2=19,7 și observând că greutatea particulelor UO2=272 este mai mare decât SnO2=150 și mai mică decât PbC12 = 278, vedem că de capacitate termică, oxidul de uraniu este mai probabil să fie printre compușii cu 3 decât cu 2 atomi și, prin urmare, formula UO2 și greutatea atomică U = 240 devin mai probabile. Totuși [384] păstrăm greutatea atomică general acceptată a uraniului (U = 120), deoarece motivele prezentate aici nu sunt suficient de puternice pentru a accepta definitiv dublul greutății atomice a uraniului. . .

...[385] Soluțiile de săruri de oxid de uraniu dau precipitate galbene cu alcalii, dar aceste precipitate nu conțin oxid hidrat, ci compușii săi cu baze, de exemplu. 2U2O2(NO3)2+6KHO=4KNO3+3H2O+K2U4O7. Alți compuși uraniu-alcalini, de exemplu, sunt de asemenea compuși. (NH4)2U4O7 (numit oxid de uraniu în comerț), MgU4O7, BaU4O7 *.

(„Fundamentals of Chemistry”, ed. 1, part 2, St. Petersburg, 1871, pp. 189-194, 381-38Õ).

* Dacă ponderea uraniului se dublează, atunci aceștia vor fi analogi ai sărurilor cu doi crom, iar cu o pondere obișnuită sunt similare ca compoziție cu boraxul Na2B4O7.

5o

{PERSPECTIVE CHIMICE ȘI STUDIUL CHIMII} Februarie 1871 (numărul 4)

Concluzie

{Perspectivă chimică)

[937] Chimia, ca orice știință, este în același timp un mijloc și un scop. Este un mijloc de a realiza una sau alta aspirații practice, în sensul general al cuvântului. Astfel, cu ajutorul ei, se facilitează posesia materiei în diferitele sale forme, oferă o nouă oportunitate de a folosi forțele naturii, indică metodele de obținere și proprietățile

multor substanțe etc. În acest sens, chimia nu diferă de o simplă descriere a ceea ce se vede și se cunoaște, chiar diferă puțin și de meșteșugul, afacerea crescătorului și a maestrului; [938] rolul său este în același timp un serviciu, este un mijloc de a obține bine. La această deja respectată vocație, se alătură însă o alta; în chimie, ca în orice știință dezvoltată, există o serie de aspirații superioare, nelimitate de scopuri temporale și particulare (deși ele conduc la ele și nu le contrazic deloc), și familiarizarea cu aceasta în acest sens, inspirându-i aderenți și lideri, este exprimată prima perspectivă binecunoscută a lumii cu privire la subiectul cercetării sale. Această viziune asupra lumii este alcătuită nu numai din cunoașterea principalelor date ale științei, nu numai dintr-un set de concluzii general acceptate, mai precise, ci și dintr-o serie de ipoteze care explică sau exprimă relații și fenomene încă necunoscute cu exactitate. În acest din urmă aspect, viziunea lumii științifice se schimbă foarte mult nu numai cu timpul, ci și cu indivizii, iar toate eforturile figurilor științifice sunt îndreptate tocmai spre traducerea concepției asupra lumii proprii sau a școlii căreia îi aparțin. număr de principii incontestabile ale științei. Acest efort constituie cauza imediată (stimulul) celor mai bune lucrări ale oamenilor de știință. Epocile și școlile de știință sunt caracterizate de o viziune asupra lumii care ghidează munca și în această diversitate

chii, care în acest sens există între diferiți actori, ar trebui privit ca singura garanție de durată a succesului ulterioară. Istoria științelor arată că știința s-a deplasat pe această cale, s-au învățat unele adevăruri acceptate de toată lumea și, în același timp, s-au atins obiective pur practice pe parcurs. O colecție de fapte, chiar foarte extinsă, o acumulare a acestora, chiar dezinteresată, chiar și cunoașterea principiilor general acceptate nu va oferi încă o metodă de stăpânire a științei și nu oferă încă nici o garanție pentru succese ulterioare, nici măcar dreptul la numele ştiinţei în sensul cel mai înalt al acesteia.cuvinte. Edificiul științei necesită nu numai material, ci și un plan, și este ridicat prin muncă, necesar atât pentru pregătirea materialului, cât și pentru așezarea lui, precum și pentru realizarea planului în sine. Viziunea științifică asupra lumii constituie planul – tipul de clădire științifică. Mai mult, atâta timp cât nu există un plan, nu există posibilitatea de a învăța multe din ceea ce era deja cunoscut de cineva, ceea ce a fost deja pus cap la cap. Multe fapte ale chimiei care nu erau marcate pe planul său au fost adesea descoperite nu o dată, ci de două, trei sau de mai multe ori. Este ușor să te pierzi în labirintul faptelor cunoscute fără un plan, iar însuși planul a ceea ce este deja cunoscut merită uneori o asemenea muncă de studiu pe care nu o ia studiul multor fapte individuale. Fără material, planul este fie un castel în aer, fie doar posibilitatea de material fără plan, fie o grămadă îngrămădită, poate atât de departe de șantier încât [939] nu ar costa forță de muncă transportul lui, fie din nou o singură posibilitate; intregul punct este in totalitatea materialului cu planul si executia. În activitatea științifică, muncitorul și arhitectul coincid foarte des, dar și aici, ca și în

viață, există adesea o diferență între ei, uneori planul avertizează, alteori urmărește construcția, producerea și acumularea materiei prime. În părțile construite ale edificiului științific, este la fel de confortabil să trăiești nu numai pentru cei care au întocmit planul, au pregătit materialul sau au pus zidăria, ci și pentru oricine dorește să se familiarizeze cu planul pentru a nu ajunge. în părțile nefinisate, în pivnițe și mansarde unde se aruncă gunoiul inutil.

Știința este astfel formată nu numai din legi stabilite, abstracțiuni și generalizări care permit să nu se piardă

Biblioteca „Runivers1”

Groot II

RO'uiRO

Tajona III RO

Torni IT. R O4 im RO

RH*

Tinivf

P.m)

Rsh I.

Pinul 1

Pinul J

rpJHRl L

R'O

H=1

H'NJPC.ROH

Li-7

I.iCI.biON.Lu LiX.liCO:

Na23NaCl NaRO,NavO 'CO' K-39

KCI.KOH.K'O kNOiK'PtCIțk'SiE;

C| = U

CuX.CuX»

Fii 9,'

RcCHBrü.

Bt'APSi'û\

CO

4.

-3 lhn5

Pш 7.

f (Pmi.

ζ (Pml.

Γ Pmtt

B 11

PCI B'O.HN.

Al—27.3 Al'CI'AI»O¿ KAI5Ő·I2H»O

C 12

CH'C-H1-*' COДCO»CO»И'

Dacă—28

SiH*s*a*siH>F·

NH»I

NOJ

Domnul(HWgO.NiCO*

MgSOtMe\H'PO;

Aproximativ

CaS0;C*ünS«O|

CaCHUO.CâCO:

Zn-65

ZnCI'.ZnO.ZnCOl ZnSOtZnEM Sr 87 SrCljSrO.SrH'O· .

SrSO¿SrCO'

Cd 112

CdClîCdO4CdS CdSO·

Ba-137 de ani în urmă RaSO'BaSi?:

?U -Eb»

KAlííPOiS.O» EU TU 48<iOÎ) 5|

TiClíTiO¿Ti»O¿ VOCI FeTiOJ T.OSO

Pb· '

»6в=EI?

162

*72 Este?

90 Zr

M l'ZrO;ZrX·

200 Hg

HrO(

HrO.HhX 'nHgO

este

NM

Nb'C

In-113

InClJIn'O*

Al-II/

AʋX,AʋX

?0Ю|M Pь 207 PbCllPbO.PbOj

Pb&ţPbSOiPbK'O' f

Sn-118

SflCI'BnCI *SnU« SnX'.SnNâ'O1 Ce-140йжт-rtCIÎO'O'Cd'i CeXîCeXîCeK'X*

TI-204

тici.тi'o.тro; TPSOîTlCP

Th=231

ThciîTbo: TbX'Tkso·)·

Rb 86

Rbü.RbOH Rb'PtCI·

Ag=<M

ArX.ArII,

Cs—133

CsCI,C»OH

capici:

220

22b

227

Fotocopie 29. „Sistemul natural al elementelor” cu corecțiile autorului privind elementele pământurilor rare și „eterul” (1871)

în special, să înțeleagă materialul, dar și din construcții ipotetice care permit verificarea prin experiență și observație și luminează seria observațiilor negeneralizate. Cunoașterea acestui domeniu de cunoaștere în prezentarea științei se realizează în două moduri: unii preferă să bazeze de la bun început întreaga prezentare pe acele ipoteze pe care le consideră destul de probabile. Acest lucru este potrivit nu numai pentru concizia expoziției, ci și pentru integritatea sa impresionantă, dar, pe de altă parte, o astfel de metodă de prezentare acoperă zone întregi de fenomene care nu sunt ghicite de ipoteza acceptată și, cel mai important, cu această metodă de prezentare, o atitudine atât de rodnică, critică față de subiect, și de aceea, dacă credința în principiul fundamental este zdruncinată, întreaga clădire construită pe nedovedit, se prăbușește; în acest fel, sunt dezvoltați discipolii, adepții și nu lucrătorii independenți, liberi. Acest mod de a transmite viziunea științifică asupra lumii mi se pare nesigur, util doar în cazuri speciale, particulare și, prin urmare, am păstrat o altă metodă, constând în prezentarea de detalii pe baza unor concepte deja bine stabilite, cum ar fi, de exemplu, în chimie. , conceptele de particule, de substituții, de greutăți atomice, despre elemente etc.; dezvoltarea acelor concepte care determină viziunea asupra științei asupra lumii, fiind descrise în raport cu anumite particularități. Aceasta explică schița prezentării mele. Închei cu dorința ca viziunea chimică asupra lumii, pe care am încercat să o transmit cititorilor, să-i încurajeze să studieze în continuare știința și să înceapă să se dezvolte în ei și prin ei, pe măsură ce vor cunoaște mai pe deplin nu numai cu puținele pe care le-am le-am conturat, dar și cu aceia mulți care înainte de 1940 mai au de învățat pentru a deveni proprietari ai științei noastre și participanți la

succesele sale viitoare. Și pentru aceasta este necesar să stăpânești nu numai practica, adică stăpânirea materiei, ci și trei ramuri importante ale chimiei: chimia analitică, organică și teoretică. . .

P

FRAGMENTE DIN EDIȚIA A DOUA a Fundamentelor Chimiei

(1873)

1r

{DESPRE FORME DE COMPUSI, PRIVIND CONVERTIBILITATEA ELEMENTELOR ȘI DESPRE LEGEA SUBSTITUȚIEI}

Din 1 capitol

sodiu sau sodiu

[45] Vom vedea în curând că proprietatea elementelor de a da oxizi clorhidric permanenți cu o compoziție cunoscută R20M este strâns dependentă de cealaltă proprietate fundamentală a acestora, și anume, de mărimea greutății lor atomice și, prin urmare, cunoașterea compoziției oxizii permanenți formați de un element este una dintre cele mai importante caracteristici ale sale, prin care se poate judeca deja parțial celelalte proprietăți ale acestuia. U

Din capitolul 6

Cupru și argint

[238] De fapt, conceptul de identitate a materiei care formează toate corpurile simple - acest gând prețuit al multor cercetători - este strâns legat chiar și în istorie de conceptul de conservare a greutății. Se poate închipui că ambele fenomene - conservarea greutății și necompunebilitatea corpurilor simple - sunt într-o asemenea dependență, încât atunci când un corp simplu trece în altul, greutatea se modifică. O astfel de presupunere nu ar fi mai îndrăzneață decât presupunerea transformării unui element în altul. Ambele nu sunt de fapt reproduse, ambele sunt de imaginat, dar ambele nu merită luate în considerare în prezent, pentru că există suficiente alte concepte importante care merită dezvoltate nu numai pentru propriul interes, ci și pentru că permit testarea empiric a considerațiilor. Legea lui Prut a servit drept pretext pentru dezvoltarea informațiilor despre greutățile atomice, dar el însuși nu a putut rezista, iar opera lui Stas trebuie considerată ultimul cuvânt în istoria legii lui Prut. Un studiu exact al mărimilor și greutăților atomice ale elementelor poate fi în prezent de alt interes și anume: o indicație a dependenței proprietăților

elemente din greutatea lor atomică. Vom analiza acest subiect cu unele detalii în următoarele părți ale acestei lucrări. Ideea principală, care, în opinia noastră*, ar trebui să stea la baza studiului mărimilor greutăților atomice, este următoarea: greutatea atomică este o proprietate fundamentală a atomilor corpurilor simple, iar toate celelalte proprietăți ale acestora trebuie să depindă de aceasta, deoarece în toate cazurile de interacțiune a atomilor, greutatea lor trebuie să aibă influență și, prin urmare, proprietățile chimice și fizice ale corpurilor simple și ale compușilor lor trebuie să depindă de greutățile atomice.

Din 1 capitol

Fier

1243]. Am văzut în capitolele precedente seria de metale care formează oxizi bazici de forma $R2O$ și RO, iar între ele [244] am întâlnit cuprul, care dă ambele aceste forme de oxidare. Comparându-le între ele în ceea ce privește cantitatea de oxigen combinată cu metalul, trebuie să le reprezentăm cu formulele $R2O$ și $R2O2$. În oxizii din ultimul tip, care includ analogi ai magneziei, caracterul principal este mai puțin dezvoltat decât în oxizii din primul tip, pentru care este suficient să se compare $Li2O$ cu $Mg2O2$, $K2O$ cu $Ba2O2$, $Ag2O$ cu $Cu2O2$. Aceasta arată că, odată cu creșterea cantității de oxigen, capacitatea de bază a -oxizilor scade și, prin urmare, chiar și n pentru metale trebuie să aștepte cu un conținut mai mare de oxigen pentru o creștere a capacității de acid, adică, formarea acizilor. Dacă continuăm seria de compuși ai oxigenului care a început cu $R2O$ și $R2O2$, atunci ar trebui să obținem oxizi: $R2O3$, $R2O4$, $R2O5$, $R2O6$, $R2O7$. Ultimii membri ai acestei serii au intr-adevar un caracter exclusiv acid, primul doar de baza, insa in cei intermediari ambele personaje sunt combinate. Această proprietate fundamentală a oxizilor apare clar în exemplul compușilor de fier și a elementelor similare acestuia, dând mai mulți oxizi diferiți. Toate sunt capabile să producă oxizi de forma RO sau $R2O2$, similare cu magnezia și izomorfe cu aceasta, dar, în plus, dau forme mai mari de oxidare. Deci, fierul formează, pe lângă oxidul FeO, o altă bază slabă - oxidul $Fe2O3$ și, de asemenea, un oxid acid al compoziției.

* Vezi articolul meu Liebig's Annalen. Suplem., VIII-133, 1871.

$FeO3$ sau $Fe2O6$. Din punct de vedere al compoziției și proprietăților protoxidului de azot, fierul este aproape de magnezie și de metalele pe care le-am descris deja, iar din punct de vedere al compoziției și proprietăților formelor sale superioare de oxidare, acesta constituie o tranziție către alte elemente care dau forme ridicate de oxidare. De aceea am ales fierul - ca element de tranziție, pe de o parte, între metalele descrise mai sus, care dau doar oxizi bazici, iar pe de altă parte, între elementele care pot da și acizi.

Având în vedere distribuția sa enormă în natură și în arte, merită atenția noastră preferențială printre multe alte elemente capabile să formeze, precum fierul, mai multe forme de oxidare de natură chimică variată.

Din capitolul 8

Analogi de fier: cobalt, nichel, mangan, crom

[361]. În stadii atât de complexe precum sărurile din compușii cu apă de cristalizare, amoniacul și între ele, metalele nu sunt niciodată în combinație cu niciun element, iar în aceste etape capacitatea de a dubla descompunere este adesea foarte slab dezvoltată, iar această capacitate și trebuie luată în considerare. principala expresie a constanței unei anumite forme de combinație și deci numai etapele inferioare, în care apar cei mai simpli compuși ai unui element, constituie caracteristica esențială a acesteia. În acest sens, este necesar să se facă distincția între cele opt forme principale de compuși sau 8 etape:

1) B_2O. În această formă, există H_2O, K_2O, NCO, Ag_2O, Cu_2O etc. Li se răspunde

compoziție de sare de ceai RX. Această etapă este în mare parte de bază. Nr. 0 nu, iar C12O are proprietăți acide foarte slabe.

2) R_2O_2 sau RO, cum ar fi BaO, FeO, CuO. Și aici acizii sunt încă rari, sărurile

compoziția lui RX_2 sau R_wX_{2w}. Compușii: H_2O_2, CO, NO etc., aparțin aceleiași etape de compoziție, dar sunt cu greu supuși unei duble descompunere.

3) R_2O_3. Stadiul oxizilor bazici predominant slabi aproape de intermediari

înfiorător: Fe_2O_3, Cr_2O_3. Săruri de compoziție R_2X_6 sau RX_3. Proprietăți rar acide: Nr. O3.

4) R_2O_4 sau RO_2. Bazele sunt rare sub această formă: ZrO_2, ThO_2; deja cunoscut

adevărate anhidride acide: CO_2, SO_2 și mai des - foarte slab active

oxizii nye, ce sunt peroxizii: MnO_3, BaO_2, CrO_2 etc. Săruri din compoziția IH4 sau RO (MO) 2.

5) R_2O_5 este deja aproape exclusiv oxizi acizi, între care noi

semnul N_3O_5 și ai cărui analogi îi vom afla în prezentarea următoare. Nu există proprietăți de bază în alți oxizi. Săruri de compoziție $RO_2(MO)$ sau $RO(MO)_3$.

6) R_2O_6 sau RO_3 - în CrO_3, FeO_3, MnO_3 avem reprezentat [362]lei din aceasta

stadiul acid. Săruri din compoziția $RO_2(MO)_2$ sau această compoziție -}- + nRO_3.

7) R_2O_7, de ex. $C1_2O_7$, Mn_2O_7. Săruri $RO_3(MO)$.

8) R_2O_8 sau RO_4. O formă rară, formată din osmiu OsO_4.

Aceste etape pot fi reprezentate în cea mai simplă formă prin următoarele serii progresive:

RX, RX_2, RX_3, RX_4, RX_5, RX_6, RX_7, RX_8.

Dacă un element dat R dă compuși ai uneia dintre etapele superioare, atunci poate da și compuși din stadiile inferioare. Deci, manganul dă compuși cu stadii de la MnX_2 la MnX_7, care pot fi exprimați prin formula $MnX72$. Aceste rapoarte ale elementelor vor deveni mai clare pentru noi și mai mult după ce ne-am familiarizat cu compușii unor elemente nemetalice precum sulful, fosforul și analogii lor, la descrierea cărora ne vom întoarce acum.

[364] În descrierea compușilor sulfului și fosforului, voi reveni însă de mai multe ori la întrebările referitoare la așa-numita atomicitate a elementelor, iar acum voi menționa una dintre legile fundamentale care arată rezultatul conceptelor confuze privind acest subiect. Această lege poate fi numită LEGEA SUBSTITUȚIEI sau echivalență: o particulă a oricărui compus, fiind împărțită în oricare două părți, dă părți echivalente, adică capabile să se înlocuiască. Acest principiu este identic cu principiul mecanic: acțiunea este egală cu reacția și se poate concepe fără nicio ipoteză, ceea ce este foarte important și indică generalitatea acesteia. Cu ajutorul ei, este clar că o particulă de apă H_2O, divizibilă fie în H și HO, fie în H_2 și O, conține părți care se pot înlocui unele pe altele și, prin urmare, oxigenul din apă este echivalent cu doi hidrogeni (mi), care este exprimată numindu-l diatomic. Judecând după particula de gaz de mlaștină CI_4, este clar că CI_3 și H, CI_2 și H_2, CH și H_3, C și H_4 sunt cantități echivalente, prin urmare C este de patru atomi aici; dar judecând după particulele puternice de acetilenă C_2H_2 și benzină C_6H_6, se poate deduce că carbonul este monoatomic în cix; în faptul că C nu a înlocuit niciodată direct nici H_4, nici C_2-H_2, deoarece nu există toate tipurile posibile de substituție, acelea. care există respectă legea de mai sus, de exemplu. CH_3=H, C_2H_5=H, HO=H, O_3=H_2 etc. Din faptul că sulful dă SH_2, rezultă că cantitățile de S și

H_2 se poate înlocui unul pe celălalt, motiv pentru care sulful poate fi considerat diatomic, adică echivalent cu O, dar înlocuirea H_2-S nu are loc direct și, deoarece sulful dă particule: SO_2 și SO_3, ar trebui considerat aici echivalent cu O_2 și O_3 sau patru și șase atomice.®

(„Fundamentals of Chemistry”, ed. 2, part 2, St. Petersburg, pp. 45, 239, 243-244, 361-362, 364)

2p

{DESPRE GREUTĂȚILE ATOMICE ALE URANIUULUI ȘI INDIA)

Din capitolul 12

Analogi ai sulfului și cromului: seleniu și teluriu, molibden, wolfram și uraniu

[520] Alături de molibden și wolfram, uraniul, U = 240, aparține analogilor cromului, după toate probabilitățile, dacă starea sa de oxidare cea mai înaltă, după cum cred, are într-adevăr compoziția atomică a UO_3. Raportul greutăților atomice confirmă acest lucru, deoarece între analogii adevărați, cu greutate atomică mai mult sau mai puțin semnificativă și care dau aceleași forme mai mari de oxidare, se observă o diferență de greutate atomică de la 44 la 55. De exemplu, Cs-Rb=48, Rb-K=46, Ba-Sr=50, Sr-Ca=47, Ag-Cu=45, Cd-Zn=47, Te-Se=47, Se-S=46, J-Br=47, Br- CI=45. În consecință, Cr=52, Mo=96 (diferența 44), W=184 (diferența 2 44) trebuie să fie urmate de un element cu exact aceeași greutate atomică pe care aproape o posedă uraniul: U-W=56*. Dar, desigur, aceasta nu este o simplă aproximare aritmetică

* Aici diferența (56) se obține mai mare decât de obicei (45), dar aceasta, după toate probabilitățile, depinde de faptul că greutatea atomică a uraniului este foarte mare, iar cu cât greutățile atomice sunt mai mari, cu atât diferența dintre analogi este mai mare. în greutate este de obicei mai mare. De exemplu. J-Br=47, Br-C1=44,5; aceeași relație se vede și în seria Ba-Sr-Ca; Cs-Rb-K. Mai mult, poate că există o inexactitate în valoarea greutății atomice a tungstenului sau a urapa. Pentru uraniu, acest lucru este chiar destul de probabil.

forțează să recunoască uraniul ca un analog al crom-tungsten, dar o serie de considerații referitoare la întregul sistem de elemente. Aceste considerații sunt dezvoltate în capitolele ulterioare și sunt expuse de mine în articole publicate în Jurnalul Societății Ruse de Chimie pentru 1870 și 1871. și în jurnalul lui Liebig din 1871 (Supplementband, VIII), iar acum voi enumera pe scurt alte motive pentru recunoașterea analogiei uraniului de mai sus: 1) În alte grupuri

(K-Rb-Cs, Ca-Sr-Ba, Cl-Br-J) cu o creștere a greutății atomice a lui Cs, caracterul acid scade și caracterul bazic al oxizilor crește, iar ξπο [521] prin urmare, în grupul Cm-Mo-W-U trebuie să ne așteptăm la același lucru, iar dacă CrO_3, MoO_3, WO_3 sunt anhidride acide, atunci, într-adevăr, în ele, o scădere a caracterului acid este evidentă și, prin urmare, trioxidul de uraniu UO trebuie să fie o anhidridă foarte slabă, dar proprietățile sale de bază trebuie să fie și foarte slabe. Aceste proprietăți, de fapt, au oxidul de uraniu, ca ceva mai departe, și sunt expuse pentru el cu o expresivitate deosebită. 2) Cromul și analogii săi dau, pe lângă oxidul de RO_3, și stări de oxidare inferioare: RO_2, R_2O_3 - la fel se vede și la uraniu: formează UO_3, UO_2, U_2O_3. 3) Molibdenul si wolframul, recuperandu-se din RO_3, dau usor si adesea un oxid intermediar, colorat in albastru; uraniul are aceeași proprietate, dând așa-numitul oxid verde, care trebuie luat în considerare, conform cercetărilor existente, $3aU_3O_8=UO_2 \cdot 2UO_3$, similar cu Mo_3O_8*. 4) Compusul de clorură superior $RC1_6$, care poate exista pentru elementele acestei grupe, este fie instabil ($WC1_6$), fie nici măcar nu există (St), dar există cel puțin un compus volatil inferior, care, în plus, este modificat prin apă și poate fi redus în continuare într-un produs clor nevolatil și metal. Același lucru se observă și pentru uraniu, care formează $UC1_4$ extrem de volatil, care este descompus de apă. 5) Volumele atomice St = 7,6, Mo = 11 (probabil mai puțin), W = 10 și U = 13 respectă regularitatea observată în alte serii similare: K-Rb, Ca-Sr-Ba

* Poate că aceste corpuri, precum oxidul intermediar de tungsten, au compoziția R_2O_5. Astfel, formula U_2O_6 necesită 85,7% oxigen, iar formula U_3O_8 necesită 84,9% oxigen. Analiza nu poate determina acum astfel de diferențe nesemnificative de compoziție aici. - ·· -

etc. - volumul atomic creste cu greutatea atomului, si deci o sp mare. greutatea uraniului (18.4) își găsește explicația. 6) Pentru uraniu, ca și pentru Cr și W, predomină culorile galbene în forma RO_3, în timp ce culorile verde și albastru predomină în formele inferioare.

De remarcat că, de obicei, uraniului i se dă jumătate din greutatea atomică - U = 120, apoi oxidul său U_2O_3, oxidul UO, oxidul verde U_3O_4, au aceleași forme ca cele ale fierului, dar apoi formula oxidului de uraniu inferior U_4O_3 are o compoziție neobișnuită. Pentru a confirma analogia dintre U și Fe (U = 120), se poate cita și faptul că, cu o greutate atomică de uraniu 120, volumul atomului său în formă metalică = 6,5, adică aproape de volumul unui atom de analogi de fier (Capitolul VIII).

[531] Concluzii. Uraniul, ai cărui oxizi au fost atribuiți, după Peligot, compoziției U_2O_3 (U=120), este probabil un analog al Cr-Mo-W și oxidul său este UO_3, iar greutatea atomului este atunci U=240.

Este un metal greu, ca W. Dă protoxid de azot puternic UO_2, care înainte de Peligot era considerat un metal. În ansamblu, este inclus în

compoziția sărurilor oxidice UO_2X_2, dar este și o bază în sine, dând sărurilor verzi UX_4. Dintre compușii săi, $UC1_4$ este volatil și servește la extragerea metalului - un agent reducător.

Oxidul de uraniu UO_3 este o anhidridă slabă, dând cu baze săruri insolubile $M_2U_2O_7$ din compoziția sodei bicromopotasice.

Este, de asemenea, o bază slabă. Sărurile sale sunt toate UO_2X_2 și nici UX_6, nici UOX_4. Sărurile acizilor azotic și acetic sunt solubile și cristaline.

Oxidul de uraniu, ca bază, formează cu ușurință săruri duble, nu saturează acizi și este în general o bază foarte slabă.

Din capitolul 16

Aluminiu sau argilă, indiu

[684] Între magneziu și aluminiu, între magnezie și alumină, asemănarea proprietăților este foarte mare și aceasta corespunde faptului că greutățile atomice ale ambelor metale sunt apropiate: Mg=24 și A1=27,3. Între timp, cantitățile echivalente de metale diferă semnificativ în greutate: pe cotă de oxigen (16), magnezia conține 24 de părți în greutate de magneziu și 18,2 părți de aluminiu în alumină (adică, 2/3 părți). Comparând echivalentele, nu am găsi o justificare pentru asemănarea, dar comparând greutățile atomice, vedem că asemănarea aici coincide cu apropierea greutății atomice [685], așa cum s-a văzut în alte cazuri: Se și Br, Te

și J, Nb și Mo, V și Cr etc. Aceste relații sunt exprimate în distribuția elementelor în grupuri, care este exprimată în tabelul atașat la începutul acestui volum. În alte grupuri, am văzut mai multe elemente, iar în grupa II, unde aparține magneziul, îi cunoaștem analogii: Zn=65 și Cd=112 și, prin urmare, ar trebui să ne așteptăm la analogii săi cu greutăți atomice puțin mai mari din grupa III de aluminiu, decât 65 și 112, și anume, aproximativ 68 și 115. Aceste elemente, precum Al, ar trebui să dea oxizii de bază ai compozițiilor R_2O_3 și, prin urmare, echivalenții lor ar trebui să fie aproximativ 45 și 77. Capacitatea de a fi reduse în metale pentru oxizii acestor metale ar trebui să crească și aici Pe măsură ce greutatea atomică crește, așa cum se poate vedea în seriile Mg, Zn, Cd, analogii metalici ai Al ar trebui să se apropie deja de metalele obișnuite. În plus, greutatea lor specifică ar trebui să fie mai mare decât cea a aluminiului. Unul dintre metalele descoperite prin investigațiile spectrale, și anume, IN, găsit în cantități mici în anumite minereuri de zinc, descoperit de Winkler în minereurile de zinc de la Freiberg, are asemenea proprietăți și un asemenea echivalent, care și-a primit numele deoarece dă flacăra unui arzătorul cu gaz are o colorație albastră, în funcție de linia spectrală caracteristică albastru indigo. Echivalentul indiului \u003d 75,6, iar dacă este un analog al

aluminiului și dacă oxidului său i se dă compoziția Ip_2O_3, atunci greutatea sa atomică va fi \u003d 3 / 275,6 \u003d 113,3 sau aproximativ 113, adică poate fi considerat un analog al aluminiului, apropiat ca greutate atomică cu cadmiul Cd = 112, deoarece Al este aproape de Mg. Judecând după faptul că indiul apare împreună cu Zn și Cd, s-a crezut la început că oxidul său are aceeași compoziție ca cea a sateliților săi, adică InO (Ip = 75,6), dar această presupunere nu corespundea proprietăților lui. metalul și oxizii săi. Deci, de exemplu, dând oxidului formula InO, ar fi trebuit să credem că In ar reprezenta proprietăți medii între Zn și Cd, p.h. decât zincul însuși. Cu formula de oxid Ip_2O_3 (Ip = 113), acest lucru se explică și, deoarece Al aproape nevolatil corespunde Mg volatil - deci un metal, mult mai puțin volatil, ar trebui să corespundă Cd volatil, care este

și există indiu. Aceasta este aceeași relație a indiului cu toate celelalte proprietăți ale sale *, ceea ce face să preferați formula de oxid In_2O_3, apoi Ip = 113, iar cel mai important motiv pentru aceasta ar trebui să fie să știm că, cu formula anterioară In O și același atom greutatea Ip =75 nu are loc în sistemul periodic de elemente. Îi știm deja esența, iar acum ne amintim cu ajutorul tabelului atașat la începutul acestui volum că, conform acestui sistem, toate elementele, judecând după mărimea greutății lor atomice, judecând după compoziția sării lor superioare- ca oxizii și judecând după compușii lor de hidrogen și toate celelalte proprietăți, pot fi aranjate în câteva grupuri, a căror ordine este determinată de creșterea greutății atomice și de conținutul de oxigen al oxidului. Mg, Zn, Cd, formând oxizi RO sau R_2O_2, aparțin grupei a 2-a, unde trebuie inclus și indiul dacă singurul oxid a avut aceeași compoziție, iar apoi Ip = 75,6; dar între Zn=65, Cr=87 nCd=112HeT al unui loc gol din această grupă - toate elementele sunt cunoscute aici și, prin urmare, indiul trebuie să caute locuri în altă grupă, iar mai sus s-a explicat că un loc satisfăcător este în Grupa a III-a, pentru că în ea are un spațiu liber. Asemenea considerații, cauzate de legea periodicității, au necesitat, însă, o altă confirmare, deoarece pe atunci (1869) tocmai se descoperise legea periodică indicată de noi și pe baza ei nu se putea încă baza pe modificarea. în mărimea greutăţii atomice. Doar trei metode ar putea oferi suport pentru aceasta: izomorfismul (dar toate sărurile de indiu sunt greu de cristalizat) sau densitatea de vapori a compușilor de indiu (dar nu a fost obținut un singur compus de indiu ușor volatil **) sau, în sfârșit, căldura. capacitatea metalului. A fost determinat și s-a dovedit a fi egal cu 0,057 (conform lui Bunsen) și 0,055 (conform definiției mele), iar acest număr corespunde greutății atomice de 113, p.h. Produsul lui IZ cu 0,056 este 6,3, precum și pentru alte metale.

* Aceste relații sunt analizate în detaliu în articolul meu: Liebig's Annalen, Suppl ementband VIII.

** Deși indiu-etil $In(G_2H_5)_3$ etc., judecând după legea periodicității, ar trebui să fie ușor format și distilat și, prin urmare, ar putea servi în acest scop.

Indiul este separat de zinc și cadmiu, cu care se produce, pe baza faptului că oxidul său hidratat este insolubil în amoniac, că soluțiile sărurilor sale cu zinc eliberează indiu (pentru că indiul se dizolvă în acizi după zinc), că precipită cu H_2S chiar și în lichide acide. Gri indiu metalic, are ud. greutate 7,42, se topește la 176°, nu se oxidează în aer și, la încălzire, dă mai întâi un suboxid negru In_4O_3, apoi se evaporă și dă un oxid brun In_2O_3, ale cărui săruri InX_3 se formează și prin acțiunea directă a unui metal asupra acizi, iar hidrogenul este eliberat. Alcaliile caustice nu acționează asupra indiului, din care este evident că este mai puțin capabil să producă compuși alcalini [687] decât aluminiul, dar, totuși, soluțiile de săruri de indiu formează cu KNO și NaHO un precipitat incolor de oxid hidrat, solubil în alcalii în exces, precum și hidrat de aluminiu și zinc. Compușii de indiu au fost puțin studiați, deoarece metalul este rar și sărurile sale nu se cristalizează. . .

Concluzii. Indiul Ip=113 este legat de Al, așa cum Gd este de Mg. Indiul insoteste zincul, usor de restaurat, ud. greutate 7,4, sărurile sale IpX_3 corespund oxidului Ip_2O_3, nu cristalin. Indiul transformă flacăra arzătorului în albastru.^

("Fundamentals of Chemistry", ed. 2, part 2, St. Petersburg, 1873, pp. 520-521, 531, 684-687)

Zr

{DESPRE PREDICȚIA EXASILICULUI, ASUPRA ISOMORFISMULUI ȘI ASUPRA GREUTĂȚII ATOMICE A CERIȚILOR ȘI GADOLINITURILOR}

Din capitolul 18

Staniu, titan, zircon, toriu, cerite și gadolinite

[756] {Notă despre ecasilienţă.} Cunoscând proprietățile analogilor (aparținând acestui grup) care au o greutate atomică mai mare și mai mică și proprietățile elementelor (dintr-o serie dată) cu greutate atomică apropiată, se pot afla proprietățile elementelor, așa cum este explicat în descrierea borului și indiului și este dezvoltat mai detaliat în articolele mele (citate mai devreme) despre sistemul elementelor și legea periodicității și, prin urmare, este posibil să se prezică toate proprietățile unui element din grupa IV și seria 5,

lângă siliciu. Să-i spunem ekasilicium Es, de la numeralul sanscrit eka și silicium, căruia ar trebui să fie analog acest element necunoscut. Cunoscând proprietățile lui Si, Sn (ambele din grupa IV) și Zn și As

(ambele din al 5-lea rând, precum și Es), putem deduce următoarele proprietăți ale exasiliconului. Greutatea atomică este Es=72 dacă oxidul este EsO_2 și compusul clor este exprimat ca $EsCl_4$. Metalul va fi redus cu cărbunele din oxid sau sodiu din EsK_2F_6 și va da EsS_2 insolubil în apă. Volumul atomului de Es ar trebui să fie aproape de 10, iar sp. greutate până la 5,5. Apa ar trebui să fie greu de descompus și să aibă un efect redus asupra acizilor, mai ușor asupra alcalinelor, deoarece caracterul general al EsO_2 va fi slab acid. Metalul va fi refractar; atunci când este încălzit, se va oxida la oxidul refractar EsO_2 cu greutate specifică 4,7, care în stare cristalină va fi probabil izomorf cu una dintre formele oxidului de titan. Oxidul hidrat va reprezenta probabil modificări solubile și insolubile în acizi, în timp ce în alcalii toate modificările vor fi solubile*, dar cel puțin după fuziune. Ekasilicon clorură $EsCl_4$ va fierbe la aproximativ 100° și p.p. greutatea sa este de aproximativ 1,9, iar kasiliciul etil va fierbe la aproximativ 160 ° ", iar greutatea sa specifică va fi de aproximativ 0,96. Toate aceste proprietăți au fost găsite din proprietățile compușilor corespunzători Si, Sn, Zn, As, dar ar fi mult timp pentru a dezvolta toate acestea în detaliu. Citez acest lucru ca exemplu a ceea ce legea dependenței periodice a proprietăților elementelor de greutatea lor atomică dată în această lucrare. Până acum, era imposibil nu numai să se prezică proprietățile a elementelor încă necunoscute, dar chiar să știm dacă era posibil să ne așteptăm la descoperirea mai multor elemente noi .®

[779] {Notă despre izomorfismul compușilor dublu fluor.} Trebuie remarcat faptul că raporturile izomorfe singure nu pot servi ca un indiciu ferm al egalității compoziției oxizilor corespunzători, deoarece uneori izomorfismul apare cu relații complexe de compoziție și cu o inegalitatea în compoziţia oxizilor. Exemple excelente în acest sens sunt columbitul (sare de niobovotantalum a manganului și oxizilor de fier) și wolfram (tot [780] aceeași sare a acidului tungstic), ale căror cristale sunt foarte asemănătoare atât ca unghi, cât și ca combinații, deși Nb_2O_5 și WO_3 au diferite. compozitii. Acești compuși sunt $FeNb_2O_6$ și FeWO®. Dacă formulele lor sunt prezentate ca $Fe_2Nb_4O_{12}$ și $Fe_3W_3O_{12}$, atunci va exista o egalitate a compoziției atomice, care, după toate probabilitățile, nu determină asemănarea de mult menționată a formelor de columbit și wolfram. Un alt exemplu similar de izomorfism, observat de Marignac, constă în asemănarea completă a formelor sărurilor de fluorură metalică corespunzătoare ale unor elemente precum Si, Ti, Zr, Nb, Ta, W, deși oxizii acestor elemente au o compoziție diferită. . De exemplu, R_2SiF_6, R_2NbOF_5 și $R_2WO_2F_4$ sunt izomorfe. Aici suma O și F este aceeași și probabil că aceasta determină izomorfismul, dar prima sare corespunde oxidului SiO_2, a doua Nb_2O_5 și a treia WO_3.§

[783] Am văzut între analogii carbonului și siliciului, adică între elementele grupului IV, formând oxizi superiori din compoziția RO_2 sau R_2O_4: Ti=48, Zr=90 și Th=231, la fel ca în grupul V. de analogi ai azotului există o serie de V, Nb, Ta sau, ca și în grupa VI, există Cr,

Mo, W, Ur. Aceste rapoarte sunt confirmate și de valorile greutăților atomice. Judecând după aceasta, pe lângă Ti, Zr și Th, ar trebui de așteptat încă două elemente în grupa IV, care dau oxizi din compoziția RO_2, cu greutăți atomice de aproximativ 140 și 180, deoarece în grupele naturale analogii cei mai apropiați diferă de fiecare. altul cu 40-50 în funcție de mărimea greutății sale atomice, iar greutățile atomilor Zr = 90 și Th = 231 diferă între ele cu 140, prin urmare, se deschide un loc pentru două elemente. Astfel de elemente ar trebui să fie similare cu zirconiul și toriu și, prin urmare, ar trebui să formeze oxizi bazici capabili să producă săruri. Pe baza unor considerații similare cu cele dezvoltate în descrierea borului, uraniului și indiului, consider că aceste locuri aparțin așa-numitelor metale cerite, și anume, cel mai probabil, ceriul și lantanul, ale căror semne chimice [784] și chiar și distribuția în natură este foarte asemănătoare cu cea a zirconiului și a toriului.

Înainte de a descrie pe scurt istoria acestor metale, voi indica motivele pentru care, în opinia mea *, greutatea totală general acceptată a ceriului, Cs = 92, ar trebui schimbată cu cea care ar trebui să aibă un analog al zirconiului, și anume Ce = 140 .. .

[785] Întrucât considerațiile de același fel care sunt aplicate aici pentru Ce și însoțitorii săi au fost aplicate inițial de mine ponderii indiului, iar modificarea care ar fi trebuit să fie făcută pentru indiu a fost pe deplin confirmată prin determinarea capacității sale termice, poate să ne gândim că modificările propuse pentru Ce, La, Di, Yt, vor fi confirmate și prin cercetări ulterioare. . ·

[787] În general, sărurile de ytriu cristalizează mai des bine decât sărurile de erbiu; primele sunt incolore, cele din urmă roz. Oxidul de erbiu, atunci când este încălzit, strălucește și oferă un spectru identic cu cel al unei soluții, așa cum arată Bar și Bunsen. Compoziția oxidului de ytriu și a erbiului este de obicei

♦ Dezvoltat în articolul meu publicat în buletinele Academiei de Științe pentru 1870.

descris în mod clar ca compoziția magneziei: YtO și ErO, dar izomorfismul este necunoscut. Presupun că acești oxizi sunt compuși ca alumina, adică. Yt_2O_3 și Er_2O_3, pe baza faptului că atunci ambele metale își găsesc locul în grupa III de elemente. În acest caz, greutatea atomică a lui Yt ar trebui să fie = 88, deoarece urmează Sr=87 (grupa II), iar după aceasta vine Zr=90 din grupa IV. Conform definițiilor lui Bar și Bunsen, echivalentul (cu hidrogen) este Yt = 31, după Delafontaine - 29, după Cleve - 30, iar după locul am presupus Yt he = 88/3 = 29,3. Bunsen și Bar dau echivalentul a 56 lui Erbia, 57 lui Kleve și, în funcție de locul care ar trebui să i se acorde - în grupa III, el ar trebui să aibă (dacă este specific acestui loc) greutate atomică Er = aproximativ 178, și, prin urmare, echivalentul său va fi aproximativ 178 / 3, sau aproximativ 59.

[789] Deoarece echivalentele lui La și Di sunt foarte apropiate (=47 și 48), atunci, judecând după considerații similare cu cele dezvoltate mai sus pentru ceriu, trebuie să ne gândim că oxidul La are o formulă diferită de oxidul de didim și locul lor. ambele sunt în grupele III și IV, dacă unui oxid i se dă compoziția R_2O_3, de exemplu. Di_2O_3, iar celălalt este compoziția RO_2, de ex. LaO_2, apoi greutatea atomică a unuia, de exemplu. Di, va fi = aproximativ 140, iar un altul, probabil La, va fi aproximativ 180, așa cum este obișnuit în tabelul nostru de elemente. . .

[790] Concluzii. Ceriul dă Cs_2O_3 și CeO_2, iar ceilalți analogi ai săi dau un oxid LaO_2, Di_2O_3, Yt_2O_3, Er_2O_3.®

("Fundamentals of Chemistry", ed. 2, part 2, St. Petersburg, 1873, pp. 755, 779-780, 783-784, 785, 787, 789, 790)

4p

(DESPRE LEGILE CHIMIEI}

Din concluzie

[921] Pe lângă legea periodicității, există două legi mai generale, a căror aplicare riguroasă pentru înțelegerea fenomenelor chimice ar trebui, în opinia mea, să clarifice multe întrebări chimice,

acum fie lăsate neexplicate, fie înțelese prin intermediul unor ipoteze, al căror merit mi se pare îndoielnic. Acestea sunt legile substituției și limitării. Legea substituției poate fi formulată după cum urmează: oricare două părți ale unei particule sunt echivalente, adică e^ se pot înlocui reciproc. Sub această formulă se încadrează nu numai acele concepte de substituții care au fost elaborate de doctrina metalepsiei, ci chiar și cele care sunt cuprinse în doctrina electrochimică și în doctrina Gérard a tipurilor și în doctrina modernă a atomicității. Legea substituției de mai sus este în concordanță cu conceptele mecanice și fizice generale, deoarece corespunde conceptului de acțiune egală cu reacție. Dacă A și B dau o particulă de echilibru AB, atunci se pot înlocui reciproc. Prin urmare, datorită existenței particulelor: HCl, H_2O, NH_3, NH_4C1, CH_4, GO_2, H_2SO_4, CH_2O_2 etc. etc., concluzionăm posibilitatea substituirii H -Cl, H - OH, H_2 -O, NH_2 - H, NH-H_2, N-H_3, NH_4-C1, CH_3-H, CH_2 - H_2, C - H_4, CO - O, HO - HSO_3, H - CHO_2 etc. Fenomenele de omologie, metalepsie, polimerizare si multe altele sunt astfel intelese fara a recurge la noi ipoteze. Și se știe că, cu cât este mai probabilă valabilitatea unei legi sau chiar a unei presupuneri, cu atât mai puține necesită ipoteze noi în aplicarea lor.

Legea limitei este că pentru elementul A, care formează cea mai înaltă formă AX”, pot exista și AX”-1 inferior, AX”“2 etc. etc., iar toate formele inferioare ale lui AH.n~* sunt capabile să atingă limita lui AH

prin combinarea cu diverse cantități echivalente (după legea substituției). În ceea ce privește limita AX, se constată pentru un element dat conform legii periodicității, cunoscându-i greutatea unui atom și ținând cont, de altfel, că periodicitatea limitei compușilor variază în mod diferit pentru hidrogen și oxigen. (care se exprimă în tabelul[922] plasat la începutul acestui volum), pentru săruri și compuși superiori, așa-numiții moleculari. Conform legii limitei, Frankland și Kagur au explicat până atunci puțin înțeleși, diverși, compuși organometalici și reacțiile lor, iar apoi am arătat * că sunt exact la fel -

* În buletinele Academiei din Sankt Petersburg. august 1861

metodele sunt suficiente pentru a explica fenomenele de adiţie în toţi cei mai complecşi compuşi ai carbonului. De atunci, s-au descoperit multe reacții noi de adăugare la substanțele carbonice și toate puteau fi prezise în sensul legii periodicității și, prin urmare, această lege explică sau, mai precis, guvernează fenomenele de adiție, așa cum legea substituţiei guvernează fenomenele de dublă descompunere. Și în descoperirea legilor *, desigur, trebuie să căutăm unul dintre scopurile ultime ale oricărui studiu, întrucât, cunoscând legile unui fenomen, le cunoaștem particularitățile și trăsăturile.

Deci, în legile periodicității, substituțiilor și limitelor, în opinia mea, trebuie să căutăm rezolvarea multor a ceea ce a rămas neclar în chimie după Gerard și Laurent, adică după introducerea unui concept solid de particule în știință. În primul volum al lucrării mele, am încercat să pun cititorul în acel punct de vedere în legătură cu fenomenele și datele chimice, asupra cărora s-a aflat chimia încă de pe vremea lui Gerard și Laurent și, dacă am atins câteva întrebări mai recente, apoi în spiritul ideilor acestor oameni de știință francezi. În cea de-a doua parte a acestei lucrări, descriind diverse corpuri, am încercat încetul cu încetul să introduc cititorul în domeniul viziunii chimice asupra lumii care s-a dezvoltat în mintea mea și care poate fi exprimată prin totalitatea celor trei legi tocmai menționate. În special (de exemplu, la modificarea greutății unui atom de uraniu, ceriu, indiu, luând în considerare compușii de amoniac, compușii cu apă etc.), particularitatea metodelor mele este mai vizibilă decât în ideile generale și, prin urmare, am încercat să mă concentrez pe detalii potrivite și – tocmai terminând munca – aduc aici într-un întreg particularitatea viziunii mele asupra subiectului.

(„Fundamentals of Chemistry”, ed. 2, part 2, St. Petersburg, 1873, pp. 921–922)

* O lege, în sensul științelor exacte,1 este o dependență exactă (o funcție în sens algebric) a două variabile, de exemplu. legea periodicității este dependența greutății unui atom de proprietăți, de exemplu. din capacitatea de a se conecta. Legea limitei arată dependența capacității particulelor de compuși de conținutul unui număr

cunoscut de elemente din acestea. O lege exactă poate fi întotdeauna exprimată printr-o formulă, sau cel puțin printr-o curbă în care sunt exprimate orice funcții algebrice.

Q

FRAGMENTE DIN EDIȚIA A TREIA A „Fundamentals of Chemistry”

(1877)

iq

{DESPRE APROBAREA LEGII PERIODICE.

LISTA NOUĂ DE ARTICOLE}

Din prefață

IVI] Structura generală a științei noastre, așa cum o înțeleg și încerc să o explic, conține elementele unei dezvoltări și mai mari, de anvergură și esențială. Tot farmecul și toate trăsăturile tinereții sunt vizibile în chimie. Domeniul său de activitate este clar definit, ei știu deja cum și unde să meargă, merg fără teamă și cu încredere în succes; între timp, drumul cel bun nu este încă cunoscut, încă lipsește un principiu comun de legătură care să ofere puterea inerentă maturității. Cunoștințele referitoare la latura cantitativă a transformărilor chimice sunt cu mult înaintea studiului relațiilor calitative. Conexiunea dintre aceste două părți, în opinia mea, va forma un fir care ar trebui să-i conducă pe chimiști din labirintul stocului de date modern, deja semnificativ, dar oarecum unilateral. O astfel de conexiune stă la baza sistemului de elemente la care este supusă întreaga mea expunere.® Când (în 1869) am propus-o în prima ediție a acestei lucrări, încă nu aveam deplină încredere în aplicabilitatea generală a principiului de bază exprimat în cuvintele: proprietățile atomilor și particulelor depind în primul rând de masa lor. Acum s-a născut această încredere. În 1871 *, în baza prevederilor principale ale sistemului

* În articolele publicate în jurnalul Societății Ruse de Chimie și în Analele lui Liebig.^

citat la sfârşitul acestei prefeţe, am subliniat câteva consecinţe noi neprevăzute până acum. A fost necesar să se schimbe greutățile atomice ale anumitor elemente, și anume, cerită, uraniu și indiu. Studiile ulterioare au confirmat fără îndoială această consecință. Pe de altă parte, această lege a făcut posibilă prezicerea proprietăților elementelor încă necunoscute. Anul trecut, și această consecință a găsit justificare în descoperirea făcută de Lecoq de Boabaudran a

galiului metalic, care s-a dovedit a avea toate proprietățile [VII] indicate în prealabil de mine pentru un element încă necunoscut asemănător aluminiului și prin urmare numit provizoriu de mine ecaaluminiu. Convins de veridicitatea începutului principal, îl petrec în această ediție mai strict decât a fost în cele două anterioare. Dar totuși înțeleg că adevărata cale pentru dezvoltarea ulterioară a științei noastre nu a fost încă găsită, că mari schimbări trebuie să aștepte în curând în ea. Și mi-e de dorit, în măsura în care îmi pot, cu ajutorul lucrării propuse, să trezesc în începătorii noștri, forțe tinere și proaspete acea dorință încăpățânată de cuceriri științifice, care este unul dintre cele mai sigure semne ale declanșării dezvoltare nationala.

Din capitolul 2

Primele legi ale chimiei. Despre eternitatea materiei, a corpurilor simple și a energiei chimice

[64] În orice caz, conceptul de corpuri simple stă la baza cunoștințelor chimice, iar dacă dăm aici de la bun început o listă de corpuri simple, atunci prin aceasta dorim să indicăm stadiul cunoștințelor moderne despre acest subiect. În total, sunt cunoscute până acum 64 de corpuri simple cu deplinătate sau fiabilitate*, dar multe dintre ele sunt așa

* Alături de niobiu și tantal, la instrucțiunile lui Herman (la Moscova), există două elemente: Ilmeniu II și Neptunium Np, dar nu au fost încă suficient studiate, și se poate crede că acestea sunt stări de oxidare inferioare sau compuși impuri . de elemente deja cunoscute și de aceea am considerat incomod să le includ printre corpurile simple cunoscute.

se găsesc rar în natură și au fost obținute în cantități atât de mici încât informațiile despre ele sunt foarte insuficiente.® ... În prima coloană sunt date cotele sau greutățile atomilor corpurilor simple, care sunt subînțelese atunci când se utilizează semnul în a doua coloană. Sub denumirea elementului este dată, de asemenea, compoziția, exprimată prin formule chimice (Ch. X și XIV), a unor astfel de compuși, care servesc la determinarea celor mai importante caracteristici chimice ale elementului.

[65J

CORPURI SIMPLE

Pai sau greutatea lui -atom

R.SZ G « K F ss «s « g

Numele corpurilor simple, sinonimele lor (numele latin pentru unii) și formulele chimice ale compușilor 1

Vizualizați într-o stare liberă sau separată la temperatură și presiune obișnuită

Cele mai comune locuri de distribuție în natură

Este

Hidrogen 1 N

(Hidrogeniu).

$H_2OaHHaROH$,

$HCLH_3NaCH_4$

Λ ΛA

gaz incolor

7Li Litiu

LiCI, LiOH, Li_2O, LiX, Li_2CO_3

9.4 Ve Beriliu sau Gliciu. $BeCI_2$, BeO $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ *

Cel mai ușor metal

Metal deschis alb

11 V Bor

$BC1_3B_2O_3$, BN

Λ * *

$B_4Na_2O_7$, BF_3

Solid, nemetalic, ca C

Apa conține 1/9 din greutate sub formă de apă și compuși în roci. Plantele și animalele îl conțin sub formă de apă și în combinație cu C, O și N

Întotdeauna în compuși cu O și altele în unele minerale, puține, dar des

Rar, combinat cu oxigen, silice și alumină în berilul mineral

În apa unor lacuri, sub formă de borax, din fisurile din apropierea vulcanilor cu vapori de apă, în combinație cu oxigen

1 Semnele atașate formulelor chimice au următoarea semnificație:

* Corpul este solid, usor solubil in apa.

D Corpul este gazos sau volatil.

M = K, Ag. . . . M2 = Ca, Pb. . . .

X \u003d C1, N03, OH, OM. . . X2 \u003d SO4, CO2O, S. . .

Biblioteca „Runivers1”

Î. Extrase din a treia ediție a Fundamentals of Chemistry*

321

12 C Carbon

(Garbonum).

CH4CnH2n + 2, CO.CO2CO3M2

L'   L L*

Cărbune, grafit și diamant, modificările acestuia

14 16   N Onitrogen (N itrogeniu). NH3NH4C1^CNM, n2oanoamno3 ΛA
Oxigen (Oxigeniu). OH2O2SLO2 O3OM2, O”R, HOR Λ
19   Fluor fhakf, SiF4 CaF2KHF2
23   NaSodiu sau sodiu NaCl, NaHO, Na2O, Na2SO4, Na2CO3
24   MgMagneziu MgCI2, MgO. MgS04, MgC03 MgNH4PO4
27,3 AlAluminiu sau argilă A12C1®, A12O3 KA1S2O812R2O
28   Si Silicon, sau silicon

gaz incolor

gaz incolor

Gaz?

incolor-

Metal deschis gri

Metal moale gri

Metal ușor alb

Substanță semimetalic, gri închis, asemănător grafitului

În combinație cu H, O și N la plante și animale, în pământ sub formă de cărbune și în combinație cu Ca și O în calcare, în atmosferă în combinație cu O, sub formă de dioxid de carbon

Aerul conține aproape 4/5 din acest gaz. Azotul combinat cu C, H și O se găsește în plante și animale [66]

În apă 8/9, în aer 1/5, în scoarța terestră cu metale și alte corpuri aproximativ 1/2, la animale și plante, pretutindeni și în cantități semnificative în compuși, liber în aer

În combinație cu Ca sub formă de spat fluor în venele munților

În combinație cu C1 în sare, în apa de mare, cu O și alte substanțe din pietre, peste tot

Întotdeauna combinat cu oxigen și clor în apa de mare, în multe roci și plante

In combinatie cu oxigen (alumina) in argila care contine silice si apa, in majoritatea pietrelor

Peste tot în pământ, în pietre etc., întotdeauna în combinație cu oxigenul, formând silice, combinate și uneori separate, de exemplu, cuarț, cristal de rocă etc.

31 RFosforNemetalic
(Fosfor) PH3PC13PC13P2O3 P2O5, Ca3P2O8 ♦ substanță
32 Sulf. SH2SM2, SnM2, SO2SO2X2, Ba2SO4Galben, substanta nemetalica
35,5 C1 Clor (Chior) CIHдCIM, CICIд CУH, C104HAAgCl * Gaz galben-verzui
39 kPotasiu, Potasiu KCl, KOH, K2O, KNO3, K3SiF6, K2PtCl6 *Metal ușor gri
40 Calciu (Calciu) Metal gălbui deschis

CaSO4CaO_SiO2

CaCI2, CaO CaCO3

* *

48 Ti* * Titan TiCl4, TiO2Ti2O3 FeTiO3TiOSO4 * Metal feros
51 Vanadiu VOC13V2O5VO2 Λ** Pb3V2O8VO * * Metal gri
52 CrChromum CrO3, K2CrO4, CrO2Cl2 CrCl2CrCl3, Cr2O8 Metal gri
55 MηMangan MnK20i, MnKO4, MnCl2, MnO MnO2 * * Metal feros

La plante și animale, în sol uneori în mase, dar niciodată libere, în combinație cu O, Ca etc.

Liber în pământ lângă vulcani, în alte locuri conn. cu metale, O etc., de asemenea la plante și animale

În mare și orice apă sărată, în Comm. cu Na sub formă de sare de masă. Puțini în stânci

Întotdeauna împreună cu O și altele în roci pietroase, în cenușa plantelor, în potasiu. Peste tot, dar de obicei puțin

În rocile pietroase este întotdeauna în combinație cu O, silice, C și O etc., în cenușa plantelor, în oase [67]. Formează var cu oxigenul

Uneori se găsește în roci, întotdeauna în combinație cu oxigenul, alteori împreună cu alți oxizi de metal

Rar. Combinat cu oxigen și plumb în unele mine. Însoțește fierul uneori

Combinația sa cu oxigenul și fierul din roci este rară.

Însoțește Fe, Mg și Ca aproape peste tot, dar în cantități mici. Uneori în mase în conjuncție

56

59

59

63

65

68?

75

78

80

85

Fe   Fier (fer) FeK2O4, FeS2 FeO*Fe2O3FeK4Cy6 Metal gri
Co   Cobalt (Cobaltum) CoX2, CoX3, COX25NH3, CoK3CyGGreymetal
Ni   Nichel NiO*NiSO46H2O, NiX2, NiK.2Cy4Greymetal
Cu   Cupru (Cuprum) CuX, CuX2, CuH* Cu20*CuOfSiKSu2 Metal roșu
Zn   Zinc sau spyware ZnCl2, ZnO ZnCO3 * * ZnSO4, ZEt2 ΛMetal gri
Ga   Galiu Ga2O3GaX3 *Metal gri
Ca   arsen, arsen AsH3, AsC13As4O3 As2O5, As2S3 *Metal gri

Seleniu

SeH2SeO2, SeO3, SeM2O4

Vg Brom

VgNdVgM, BrO4M, V g Ag*

Semimetal, substanță

Maro închis, lichid transparent, volatil

Rb Rubidiu

RbOH, RbCl

Metal deschis gri

nii cu oxigenul ca mineral

Întotdeauna în conjuncție cu O, cu S, ccO etc., aproape peste tot, deși doar puțin, uneori în mase întregi. în meteoriți

Combinația sa cu oxigenul, As și S sub formă de minereuri, este rară în vene

Împreună cu cobaltul, O, As, S în roci, rar

În roci separat și în combinație cu O, tot cu Fe și S. Pe locuri în cantități semnificative

Nu des, dar uneori în cantități semnificative, combinat cu S, de asemenea cu O etc. în corn, roci

In amestec de zinc^

În combinație cu sulf, fier, cobalt, în principal în venele munților. Combinarea acestuia cu oxigenul (arsenul alb) este o substanță otrăvitoare binecunoscută.

Însoțește sulful lângă vulcani [68] și în alte cazuri, puțin

În conținut cu K și Na în apa de mare, sare gemă și unele surse, găsite în cantități mici

Împreună cu Cs

87

89

90

94

96

104

104

106

108

112

IZ

118

Sr Stronțiu SrCl2, SrO, SrH2O2 SrSO4SrCO3 Metal galben
V ♦ * YttriumMetal?
Y2O3YX3 ♦
Zr ZirconiuSeroe, pe gra-
ZrCl4AZrO2ZrX4fit este un lucru similar.
Nb NiobiumMetal
NbCl3Nb2O5, Nb2O3, ΛJ
NbOK2F5
Mo MolibdenMetal întunecat

MoGl4MoS2MoO3 l * *

M2MoO4MoO3

Ru Ruteniu RuO4RuCl4, RuO2 ΛMetal gri
Rh RuCl3, RuKSCy® Rhodium RhCl4, RhCl3, Rh2O3 Greymetal
Pd RhX3, RhK^Cy8 PaladiuGreymetal
PdH PdO PdJ2 * « *

Ca Ba în cond. cu O și ¿ sau O și C, mai ales lângă vulcani, în substanțe pământești

În minerale foarte rare și puțin în combinație cu oxigen, silice etc., împreună cu Er

Un element rar, în vene, în combinație cu oxigen și silice, formează zirconul mineral

Un metal rar care apare cu tantalul ca compus de oxigen

Se găsește rar în mine, în combinație cu sulf și cu plumb și oxigen

Satelit de platină

Satelit de platină

PdCl2, PdK2Cy4

Ag Silver Metal alb

(Argentum).

AgNO3, AgX,

AgCl*Ag2O/gKGy2

Cd   Cadmiu (Cadmiu).Whitemetal
      CdCl2, CdO^CdS^GdSO4
În   IndiumGreymetal
      InCl3, In2O2 *
Sn   Tin (Stannum)Whitemetal
      SnCl2SnCl|SnO*SnX4, SnNa2O3[69]

Apare cu platină, iridiu sub formă metalică

În filoanele munților în formă liberă și în combinație cu sulf, plumb, cupru etc.

Împreună cu zinc, dar în cantitate mică

Rar, împreună cu S împreună cu minereurile de zinc.

Nu adesea în vene, legătură cu oxigenul

Biblioteca „Runivers”

Q. Fragmente din a treia ediție a Fundamentelor chimiei»

325

122

125

127

133

137 138?

139

145?

175?

J82

184

193

Sb   Antimoniu, antimoniu-(Stibium) SbH3SbCl3Sb2O3Sb2O5Sb2S3SbOX
ΛA***Metal gri

Te TelluriumMetal, similar-
TeH2TeS14, TeO2, TeO4M2, TeM2ny cu Se
J Iod
JHAJAgJHO3 JHO4, HgJ2KJ corp talic
Cs Cesiu (Cesiu). CsCl, CsON, Cs2PtCle *Metal
Ba Barium Gri metal
BaGl2, BaH2O2, BaO, BaSO4BaSiFe * ♦ lumină
La Lanthanum La2O3LaX3? *Metal?
Ce Cerium (Cérium)^ CeGl3, Ce2O3CeO2 CeX3, CeX4, GeKSXeMetal grey
Didim DiX3, Di2O3Metal
Er Erbiu Eγ2O3EγX3 *Metal
Ta Tantal TaCl5ATa2O5TaK2F7Metal?
W Tungsten, ciulin, wolfram WG1®WC14, WO3K2WO4WO3Metal gri
Os Osmiu OsO4OsH2O4OsG14, OsCl3, OsK4Gye Metal feros

Nu este obișnuit, de obicei în combinație cu S în roci

Rare în minereuri, libere și combinate

În combinație cu K și Na în apa de mare și cenușă de alge

Împreună cu K, Na, Li în izvoare sărate, foarte puțin

Sub formă de rocă, în principal spate grele care conține oxigen și sulf, în filoanele munților

Împreună cu ceriu și didimiu, foarte puțin

Ceritul mineral rar conține Comm. Ce cu O, Si, lantan și didimiu

Împreună cu ceriul, dar chiar mai puțin decât ceriul

Foarte rar în societate. cu oxigen în minerale rare, împreună cu ytriu

Similar ca locație cu titanul, dar și mai rar

Destul de rar, comp. cu oxigen și fier în minereuri

Insoteste iridiu si platina

Adăugiri

195 IgIridiu K3LC16, 1rC14IrC13 Ir2O3IrK3Cy6
197 PtPlatinum PtCl4, PtO2PtCl2, PIK.2X*. PtK2Cy4
197 AuGold (Aurum) AuCl3, AuCl, Au2O3 Au2O*AuKSu2 [70]
200 Hg mercur (Hydrargyrum, mercurium). HgClAHgCl2Hg2O< HgO.HgX2HgO
204 Tltaliu T1C1 T12O, Ti2O3TlCl3 * ♦

Grey grey- Împreună cu paladiu și alte metale, însoțește platina

Metal gri greu

Rar, liber în stânci și placere

Galben m^3 - În formă liberă în

înalte și stâncă liberă

daks numite placeri

Metal alb lichid

Neobișnuit, liber și asociat cu S în roci

Alb greu - Se găsește în cantități mici în metal pirita de fier. Foarte roșu-

cue metal

207 Pb Plumb (Plumbum). PbC12PbO^PbO2 PbEt4APbSO4PbK2O3 ΛΛ
208 BiBismuth (Bismutum). Bici3, Bi2O3 Bi2O7H4BiX3, BiOX, BiNO3(HO)2
234 Thtoriu ThCl4, ThO2ThX4 *
240 Uraniu UC14UO2UO2X2, UO3M2U2O7 " "

Grey grey - Uneori în mase, metalul ooy este nou în combinație cu S în venele munților

Roșcat-sө- Se găsește rar în venele munților, în starea sa de metal liber

metal gri

Metal greu de culoare gri

În mineralul rar thorite, adunare, cu zircon

Metal rar. În natură, în combinație cu oxigenul etc., în minereuri

Q. Fragmente din a treia ediție a Fundamentelor chimiei

327

Unele corpuri simple, după cum se poate observa din acest tabel, se găsesc aproape peste tot. Prezența lor a fost dovedită chiar și în corpurile de lumină îndepărtate, prin examinarea luminii lor. Acest lucru convinge că forma materiei, care se manifestă pe pământ sub forma unor corpuri simple, are o distribuție îndepărtată în univers. Și de ce în natură masa unor corpuri simple este mai mare decât a altora, încă nu știm.

(„Fundamentals of Chemistry”, ed. 3, partea 1, St. Petersburg, 1877, pp. VI-VII, 65-70)

2q

{NOU CAPITOLUL DEDAT PENTRU PRIMA Oara LEGII SPECIAL PERIODICE)

Capitolul 27

Asemănarea elementelor și sistemul lor

(Izomorfism. Forme ale compușilor. Legea periodică. Volume specifice)

[829] În capitolul precedent ne-am familiarizat cu adevăratele metale ale pământurilor alcalino-pământoase și compușii acestora. Dar există un număr considerabil de alte metale care sunt capabile să producă oxizi bazici RO și săruri RX_2 similare în multe privințe cu compușii corespunzători ai metalelor descrise. Metalele asemănătoare magneziului pot, în acest caz, să se aseamănă puțin cu Ca, Sr, Ba, deoarece acestea din urmă prezintă diferențe calitative și cantitative față de magneziu. Deci MgO este o bază cu energie scăzută, dând săruri bazice, o sare solubilă a acidului sulfuric, care cristalizează cu $7H_2O$ și este capabilă să dea săruri duble cu metalele alcaline; oxidul de magneziu nu dă ușor peroxid etc. Aceste semne nu sunt prezente în oxizii CaO, SrO, BaO. Plumbul formează oxidul PbO de aceeași compoziție cu varul și magnezia, dar în compușii săi este mai asemănător cu varul decât cu magnezia; cu toate acestea, capacitatea sa de a forma săruri bazice este la fel de dezvoltată, dacă nu mai mult decât cea a magneziei. Prin urmare, și {după} multe alte exemple care vor fi întâlnite în prezentarea următoare, este clar că suma trăsăturilor comune este, în esență, insuficientă pentru a judeca

despre măsura asemănării. Pentru aceasta, sunt necesare niște semne mai precise, măsurabile. Când o proprietate este supusă măsurării, ea încetează să mai aibă caracterul de arbitrar. Printre aceste proprietăți sau caracteristici măsurabile sau precise ale elementelor se numără: a) izomorfismul, sau asemănarea formelor cristaline și capacitatea de a forma amestecuri izomorfe asociate acestuia; b) raportul dintre volumele compușilor echivalenti; c) compoziția compușilor săruri și d) raportul în greutate al atomilor elementelor. Vom lua în considerare pe scurt aceste patru subiecte în acest capitol, ținând cont de faptul că recunoașterea asemănării, și mai ales determinarea măsurii sau gradului acesteia, este cel mai important lucru în studiul unui domeniu atât de vast al științelor naturale precum chimia . Botanica și zoologia sunt în fruntea indicând asemănările și diferențele dintre organe, funcțiile lor și organisme întregi. Acesta este unul dintre începuturile științei. Așa este și în chimie. Numai că aici este deja posibil să comparăm mai mult decât corpuri individuale și reacțiile lor: există semne care se referă la elementele în sine. Și conceptul de element este la fel de abstract ca și conceptul de atom, deși este incomparabil mai puternic decât acesta din urmă. Se poate transfera asemănarea compușilor unui element dat cu elementul însuși și se poate verifica această asemănare printr-o trăsătură precum greutatea atomică (mai bine să spunem - greutate elementară), care aparține elementului în sine și nu formelor în care este.

Din punct de vedere istoric, prima metodă importantă și demonstrativă pentru descoperirea asemănării compușilor a două elemente diferite a fost izomorfismul. Corpurile izomorfe sunt cele care, cu [830] același număr de atomi, reprezintă similitudini în reacții chimice, asemănări în proprietăți, aceeași formă cristalină sau extrem de apropiată; acestea includ adesea unele elemente comune, din care se concluzionează că restul (elementele diferite) reprezintă și ele o asemănare. Am văzut deja exemple în acest sens în prezentarea anterioară. Este suficient să reamintim că compușii metalelor alcaline cu halogenuri, RX, sub formă cristalină, toți aparțin sistemului obișnuit, sunt octaedre sau cuburi. Acestea sunt, de exemplu, NaCl, KCl, KJ, RbCl etc. Sărurile azotate de rubidiu și cesiu apar în aceleași cristale anhidre ca și sarea de azotat de potasiu. Sărurile carbonice ale metalelor alcalino-pământoase sunt izomorfe cu sarea carbon-var, adică fie sunt sub forme asemănătoare cu spatele calcaroase, fie sunt în sistem rombic, în cristale asemănătoare aragonitului. Puțini

Aceasta: $NaNO_3$ cristalizează în romboedri aproape de romboedri $CaCO_3$, iar KNO_3 este sub formă de aragonit $CaCO_3$ și numărul de atomi din ambele tipuri de săruri este similar: ele conțin un atom de metal (K, Na, Ca), un atom de metaloid (C, N) și trei unități de oxigen. Asemănarea formelor aici coincide în mod evident cu asemănarea compoziției atomice. Dar nu există prea multă apropiere de proprietăți aici, așa cum știm din descrierea sărurilor numite. Este evident că $CaCO_3$ este mai aproape de $MgCO_3$ decât de $NaNO_3$, deși formele lor sunt la fel de apropiate una de cealaltă. Nu numai asemănarea formelor (homeomorfismul) caracterizează corpurile izomorfe care sunt destul de apropiate unele de altele, ci și capacitatea de a intra în reacții similare, ceea ce nu este în RNO_3 și RCO_3. Cel mai important și mai direct mod de a judeca izomorfismul complet, adică asemănarea pozitivă a doi compuși, este proprietatea compușilor similari, conform căreia aceștia sunt capabili să iasă din soluții în cristale omogene care conțin cele mai diverse rapoarte între cantități. de corpuri similare incluse în cristale. Aceste cantități nu par să depindă de greutățile parțiale sau atomice și, dacă sunt guvernate de vreo lege, sunt similare cu cele care se aplică compușilor chimici nedeterminați. Acest lucru va fi clar din următoarele exemple: clorura de potasiu și sarea de azot sau sulfat de potasiu nu sunt izomorfe între ele, sunt compuse atomic în moduri diferite. Dacă toate aceste săruri sunt amestecate într-o soluție și o astfel de soluție este evaporată, atunci vor ieși în evidență cristale individuale ale fiecăreia dintre aceste săruri, în forma cristalină care este caracteristică fiecăreia dintre ele. Cristalele nu vor conține amestecuri de două săruri. Dar dacă amestecăm rasele [831] a două săruri izomorfe, atunci cu un anumit raport al acestor substanțe se vor obține cristale care conțin ambele aceste substanțe simultan; dar, totuși, acest lucru nu poate fi luat în mod absolut. Deci, dacă luăm un amestec de KCl și NaCl, atunci o soluție saturată la temperatură ridicată va elibera doar clorură de sodiu atunci când apa se evaporă, iar când soluția saturată este răcită, doar

clorură de potasiu. Primul va avea foarte puțină clorură de potasiu, în timp ce al doilea va avea

foarte puţină clorură de sodiu*. Dar dacă luăm, de exemplu, un amestec de soluții de săruri de magneziu-sulf și zinc-sulf, atunci când soluțiile se evaporă, acestea nu pot fi separate unele de altele, în ciuda diferenței destul de semnificative în solubilitatea acestor săruri. Deci în natură se găsește sarea cărbune-magneziu, izomorfă cu sarea carbon-var, împreună, adică într-un singur cristal cu aceasta din urmă. Unghiul romboedric al unor astfel de calc-magnezieni este intermediar între unghiurile aparținând ambelor unghiuri separat [$CaCO_3$ unghi romboedric 105°8', $MgCO_3$ 107°30', $MgCa(GO_3]_2$ 106°10'). Unele dintre aceste amestecuri izomorfe calcaroase și magneziene sunt în cristale bune, iar în acest din urmă caz există adesea un raport comun între cantitățile de principii constitutive, de exemplu $GaCO_3MgCO_3$, în alte cazuri, mai ales în absența cristalizării clare (în dolomite), așa de simplu. raportul de îmbinare nu este observat, ca în multe amestecuri izomorfe artificiale.Studiile microscopice făcute de Inostrantsev arată că în astfel de cazuri există o singură comparație între un întreg de cristale eterogene de $CaCO_3$ (bandă dublă) și $GaMgC_2O_6$.Reprezentând părțile comparate ca fiind mici din punct de vedere molecular, obţinem conceptul de amestec izomorf.Amestecurilor izomorfe li se dă formula următoarei forme, de exemplu, pentru spate: RGO_3, unde R=Mg, Ca, şi unde poate fi Fe, Mn,. . . Aceasta înseamnă că Ca este înlocuit cu o parte din Mg

* Motivul acestei diferențe, care se observă la diferite corpuri uniforme, în ceea ce privește capacitatea acestora de a forma amestecuri izomorfe, nu trebuie căutat în diferența de compoziție volumetrică, așa cum susțin mulți cu Kopp. Volumele de particule, găsite prin împărțirea greutății particulei la densitate, pentru astfel de izomorfe care dau amestecuri, nu sunt mai apropiate unele de altele decât cele care nu dau un amestec, de exemplu, cota $MgCO_3$ 84, densitate 3,06, volum 27, $CaCO_3$ sub formă de volum pshat = 37, sub formă de aragonit = 33, pentru $SrCO_3$ = 41, pentru $BaCO_3$ = 46, adică pentru acești izomorfi apropiați, cu pondere crescândă, crește și volumul. Remarcăm același lucru dacă comparăm în acest sens NaCl (volum de particule = 27) cu KC1 (volum = 37), sau Na_2SO_4 (volum 55) cu K_2SO_4 (volum 66), sau $NaNO_3$ = 38 cu KNO_3 = 48, deși acesta din urmă. sunt mai puține decât primele sunt capabile să producă amestecuri izomorfe. Evident, motivul izomorfismului nu poate fi explicat prin apropierea volumelor parțiale.

sau alt metal. Un exemplu de izolare a amestecurilor izomorfe ♦ din soluții este așa-numitul alaun, [832] adică sărurile de sulfat dublu (sau selenat) de alumină (sau oxizi izomorfi acesteia) și alcalii care cristalizează bine cu apă. Dacă amestecăm sare de alumină sulfuroasă cu sare de sulfură de potasiu, atunci se va elibera alaun, având compoziția KA1S2O812H2O. La utilizarea sărurilor de amoniu sulfuric și sulfuric, precum și a sărurilor de sulfurubidiu (și sulfură de taliu) se va obține alaun, având compoziția RA1S2O812H2O. Trebuie remarcat faptul că toate acestea nu numai că cristalizează sub formele unui sistem obișnuit, dar conțin și aceeași cantitate atomică de apă de cristalizare (12H2O). Mai mult, dacă se amestecă soluții de potasiu și amoniac (NH4A1S2O812H2O) alaun, atunci în cristalele precipitate vor exista diverse raporturi între cantitățile de alcaline luate și nu se vor obține cristale de alaun separate de un fel sau altul: fiecare cristal individual va conține atât potasiu cât și amoniu. Nu numai atât: dacă luați un cristal de alaun de potasiu și îl scufundați într-o soluție capabilă să elibereze amestecuri de alaun, atunci cristalul de alaun de potasiu va continua să crească și să crească într-o astfel de soluție, adică pe planurile care limitează cristalul de alaun de potasiu , straturi de amoniac sau orice alt alaun.

În cristalele care conțin un amestec de diferite substanțe izomorfe, este adesea imposibil să se găsească vreun raport atomic între cantitățile substanțelor constitutive, astfel încât amestecurile izomorfe trebuie clasificate drept compuși chimici nedeterminați, deoarece aici se poate forma o substanță complet omogenă, în care este imposibil de observat, precum și în soluții, un anumit raport sau compoziție, determinat de legile rapoartelor multiple și acțiunilor *. Dacă adăugați sulfat de potasiu în loc de

* Acest subiect necesită însă o dezvoltare mai completă. În timpul amestecării izomorfe în cristale bine formate, se observă adesea raportul atomic al principiilor constitutive. Probabil că acest caz de compuși nedeterminați constituie trecerea la compuși în proporții determinate; la fel ca în soluții, există multe astfel de tranziții în aliaje. Dacă numărăm de la

Sarea de sulf-alumină este sare de magneziu-sulf, apoi la evaporarea soluției se va elibera și sarea dublă K2MgS2O86H2O, dar într-o astfel de sare dublă și raportul părților constitutive în ceea ce privește numărul de metale și oxigen (în alaun pentru 2 atomi [833] ai metalului - de două ori grupa SO4, și aici pentru trei atomi de metal), și forma cristalului și cantitatea de apă de cristalizare [există 12, aici 6 părți per (SO4) 2] sunt complet diferite decât pentru alaun și o astfel de sare dublă cu alaun nu este deloc izomorfă și nu poate forma un amestec cristalin izomorf cu ele. Din aceasta trebuie să se concluzioneze că alumina și magnezia, sau Al și Mg, deși asemănătoare între ele, nu sunt izomorfe și, deși dau săruri duble parțial similare, acestea din urmă nu sunt asemănătoare atomic unele cu altele. Acest lucru este exprimat în formula chimică prin faptul că numărul de atomi

din alumină, sau oxidul de aluminiu $A1_2O_3$, pare să fie diferit de cel al magneziei MgO. Astfel, dacă am obținut o sare sulfat dintr-un metal dat, am amestecat-o cu o sare de sulfat de potasiu și am obținut o sare dublă, atunci după compoziția și forma acestei sări s-ar putea judeca analogia acestui metal cu aluminiul sau magneziul sau absența. a unei asemenea analogii. Asemănarea aici este măsurabilă: compoziție (conținut de apă, K_2SO_4 etc.), formă și capacitatea „de a da proprietăți izomorfe. Imaginați-vă că metalul s-ar dovedi a fi similar cu magneziul, apoi putem verifica validitatea acestei concluzii după cum urmează: luăm sarea sulfat a acestui metal și amestecăm soluția sa cu sarea sulfat a magneziei. În timpul evaporării se poate elibera un amestec izomorf, care conține sarea prelevată

amestecuri morfice prin juxtapunerea cristalelor individuale și eterogene într-un singur întreg, apoi trecerile de la anumiți compuși la cei nedeterminați, în care se recunoaște omogenitatea completă, vor rămâne la fel de puțin explicate, ca în general tranzițiile de la anumiți compuși la aliaje, soluții etc. ., compuși sau comparații. Se poate presupune că o anumită substanță chimică un compus este o juxtapunere de atomi eterogene și particule omogene, în timp ce compușii nedeterminați sunt o juxtapunere de particule eterogene, amestecurile izomorfe sunt o juxtapunere de unități cristaline eterogene. Cu toate acestea, o astfel de diviziune încă nu are baze solide pentru ea însăși - puține? datele cunoscute sunt insuficiente pentru asta.

sare de metal și magneziu. Dacă se întâmplă acest lucru, atunci acest metal prezintă o asemănare fără îndoială cu magneziul. Așa este, de exemplu, zincul în realitate: nu formează alaun, ci formează o sare dublă cu sarea sulfat de potasiu, compusă exact în același mod în care se compune sarea de magneziu corespunzătoare. În cele mai multe cazuri, elementele similare ca caracter în compușii lor alcătuiți în mod similar sunt izomorfe tocmai în așa fel încât nu numai că reprezintă aceeași formă cristalină, același grad de legătură cu apa de cristalizare, dar sunt și capabile să iasă în evidență din soluțiile din amestecuri izomorfe. Prin urmare, din observațiile de izomorfism putem trage concluzia opusă: prin izomorfism putem judeca asemănarea compoziției atomice, care este una dintre acele metode prin care se stabilește compoziția multor compuși metalici. În special, un număr semnificativ de metale din sărurile lor sunt similare cu magneziul și compușii săi. Astfel de metale dau un oxid de compoziție RO, o bază limpede, dar nu foarte energetică, capabilă să dea ușor săruri bazice și duble, aproape lipsite de capacitatea de a forma săruri acide. Sărurile lor sulfat sunt solubile în apă și sunt izolate din soluția în cristale cu apă, și anume până la 7 părți de apă; ultima cotă de apă este greu de remarcat. Cu sărurile alcaline de sulf formează sarea dublă $RK_2(SO_4)_26H_2O$. În sărurile carbonice și ale multor alți acizi, izomorfismul cu $MgCO_3$ și cu sărurile de magneziu în general se exprimă prin faptul că aceste săruri pot forma amestecuri izomorfe cu sărurile de magneziu. Iată principalele semne ale oxizilor asemănători

magneziei. Ele sunt clar împărțite în două clase. Unele reprezintă singura stare de oxidare asemănătoare sării, cum ar fi magnezia. Aceasta include oxidul de zinc. În zinc în sine și în toți compușii săi, este extrem de asemănător cu magneziul. De aceea începem următorul capitol cu zinc. Alți analogi ai magneziei sunt capabili de oxidare suplimentară, la care magnezia în sine nu are nicio tendință. Metalele din acest gen sunt similare cu magneziul numai în starea RO și RX_2. În stare de metale sau în oxizi de R_2O_3, R_2O_5, RO_2 și alți oxizi și compușii, elementele corespunzători acestora

din acest gen nu se aseamănă cu magneziul și, prin urmare, au un caracter diferit de cel al acestuia. Manganul este un reprezentant al acestor metale. Compușii oxidului său MnO, și anume MnX_2, sunt atât de asemănători cu magneziul MgO și MgX_2 încât prezintă un exemplu de izomorfism perfect și, între timp, manganul în sine nu are nicio asemănare cu magneziul; în timp ce ceilalți compuși ai săi Mn_2O_3, MnX_3, MnO_2 și în special sărurile formate de acizii manganului, K_2MnO_4 și $KMnO_4$, arată clar diferența profundă în natura manganului și magneziului. La fel și fierul și multe alte metale. Ei, desigur, nu pot fi clasați printre cei mai apropiați analogi ai magneziului, deși dau niște compuși RX_2 similari cu cei ai magneziei.

Capacitatea solidelor de a forma forme cristaline regulate, prezența multor substanțe sub această formă în scoarța terestră și acele legi geometrice simple (vezi capitolul 1, cristalografia și mineralogia) care guvernează formarea cristalelor au atras mult timp atenția oamenilor de știință naturală asupra cristale. Forma cristalină este, fără îndoială, o expresie a relației * în care atomii se află în particule și particule în masa materiei în sine. Cristalizarea este distribuția regulată a particulelor de-a lungul direcțiilor celei mai mari coeziuni ale acestora și, prin urmare, aceleași forțe care acționează între particule trebuie să ia parte la distribuția cristalină a materiei și, deoarece acestea din urmă depind de forțele care leagă atomii în particule, trebuie să fie o legătură foarte strânsă între atomul compoziția și distribuția atomilor într-o particulă, pe de o parte, și formele cristaline ale substanțelor, pe de altă parte; G. a stabilit legea de bază, dezvoltată prin cercetări ulterioare [835]: forma cristalină principală pentru un anumit compus chimic este constantă (se schimbă doar combinațiile); cu o modificare a compoziției, forma lui T se schimbă, desigur, numai în acest caz, dacă nu este vorba de forme limitative precum un cub, un octaedru regulat etc., care pot aparține diferitelor corpuri ale unui sistem obișnuit. Forma de bază este determinată fie de unghiurile unor forme de bază (prismă, piramidă, romboedru), fie de raportul dintre axele cristalului și este legată de proprietățile optice și de multe alte proprietăți ale cristalelor. De atunci, studiul anumitor compuși în stare solidă a fost însoțit de descrierea (măsurarea) cristalelor acestuia; acest semn este puternic, ascuțit și măsurabil. Cele mai importante momente din istoria ulterioară a problemei au fost următoarele descoperiri. Klaproth, Vauquelin și alții au arătat că aragonitul

are aceeași compoziție cu spatul calcaros, iar primul - sistem rombic, al doilea - romboedric. Guyu a crezut mai întâi că compoziția și apoi că structura atomilor lor într-o particulă este diferită. Noi încă nu cunoaște diferența dintre reacțiile ambelor modificări ale $CaCO_3$, deși nu poate fi negata (au fost făcute foarte puține cercetări). Vedan, Gehlen, Frankenheim, Laurent și alții au descoperit că forma celor doi salpetri KNO_3 și $NaNO_3$ corespunde exact formelor de aragonit și spatar calcaros, că, totuși, pot trece de la o formă la alta și că diferența de forme. este însoțită de o mică modificare a unghiurilor, deoarece prisma KNO* și aragonit are un unghi de 119°, iar $NaNO_3$ și spar 120° și, prin urmare, dimorfismul sau cristalizarea unei substanțe în forme diferite, nu face, în esență, implică o mare schimbare în distribuția particulelor, deși, fără îndoială, există. Cercetările lui Mitscherlich (1822) asupra dimorfismului sulfului au confirmat această concluzie, deși nici astăzi nu se poate afirma că atomii rămân în același aranjament în timpul dimorfismului și că numai particulele sunt aranjate diferit. Leblanc, Berthier, Wollaston și alții știau deja că multe corpuri compuse diferit apar în aceleași forme și se cristalizează împreună într-un singur cristal. Gay-Lussac (1816) a arătat că cristalele de alaun potasic continuă să crească într-o soluție de alaun de amoniu, iar Mitscherlich (1819) a arătat că toate sărurile acizilor fosforic și arsenic, precum și mulți vitrioli, au forme foarte apropiate, același conținut. apă și, în ciuda diferenței de compoziție, sunt capabile să se cristalizeze într-un singur cristal, adică formează amestecuri izomorfe. Bedan (1817) a explicat astfel de fenomene prin implicarea unei substanțe străine de către un corp cu mare putere de cristalizare, ceea ce a confirmat cu multe exemple naturale și artificiale. Dar Micherlich, apoi Berzelius, Heinrich Rose și alții, au arătat că o astfel de implicare există doar atunci când formele corpurilor individuale sunt identice sau asemănătoare și cu un anumit grad de similitudine chimică. Astfel, conceptul de izomorfism a fost stabilit ca asemănarea formelor datorită asemănării compoziției atomice și a explicat variabilitatea compoziției multor minerale și a fost acceptată existența amestecurilor izomorfe. Astfel, toate granatele sunt exprimate prin formula generală $(RO)_3M_2O_3(Si_2)_3$, unde R=Ca, Mg, Fe, Mn și M=Fe, Al și unde pot exista fie R și M separat, fie amestecuri echivalente ale acestora. în toate proporţiile posibile. Astfel de amestecuri s-au explicat fie prin pătrunderea reciprocă a unor compuși izomorfi similari, fie prin izomorfismul principiilor compuse, adică a oxizilor sau a elementelor în sine, și s-a presupus că izomorfismul ar putea exista în compuși, dar nu și în principiile compuse corespunzătoare. Oxidul de fier Fe_2O_3 individual și în compuși este izomorf cu alumina $A1_2O_3$; titanul și staniul nu sunt izomorfe, dar dau dioxizi izomorfi SnO_2 și TiO_2. Multe minerale și săruri artificiale au fost studiate și sistematizate în acest sens. Izomorfismul nu constă în identitate, ci doar în apropierea formelor, necesită asemănarea atomică de compoziție și depinde de izomorfismul sau analogia chimică a elementelor, care devine mai complicată.

posibilităţi) de dimorfism. Astfel, asemănarea Ca sau CaO cu Mg sau MgO produce un izomorfism al sparsului CaCO3 și MgCO3, dar dimorfismul este exprimat în aragonit, iar în această stare CaCO3 este izomorf cu BaCO3, PbCO3 etc. Astfel, compoziția multor oxizi a fost stabilite pe baza izomorfismului, și mai ales compoziția aluminei Al2O3 pe baza izomorfismului acesteia cu oxidul de fier Fe2O3, a cărui compoziție era incontestabilă din faptul că fierul dă, pe lângă oxid, și oxid feros FeO, care este izomorf cu magnezia MgO. Capacitatea termică, densitatea vaporilor și multe alte proprietăți au confirmat concluziile care au fost făcute pe baza izomorfismului despre compoziția atomică a corpurilor.

Dar, odată cu masa de fapte care au devenit clare odată cu asumarea conceptului de izomorfism și dimorfism, s-au acumulat și altele, nu doar complicând problema, ci forțând și o schimbare a doctrinei consolidate a relației dintre forme și compoziție. În prim-plan sunt aici fenomenele de homeomorfism, adică apropierea formelor cu diferență de compoziție, iar apoi cazurile de polimorfism și hemimorfism, adică apropierea de forme de bază sau doar anumite unghiuri pentru corpuri apropiate sau asemănătoare. in compozitie. Există multe cazuri de homeomorfism. Multe, însă, pot fi reduse la asemănarea compoziției atomice, deși nu corespund izomorfismului principiilor compuse; de exemplu, CdS (Greenkit) şi AgJ; CaCO3 (aragonit) și KNO3; CaCO3 şi NaN03; BaSO4 (barit), KMnO4 (sare de mangan de potasiu) și KSO4 (sare de clorură de potasiu); A12O3 (corindon) și FeTiO3 (minereu de fier de titan); FeS2 (marcazit rombic) și FeSAs (pirită de arsenic); NiS și Ni As, etc. Cu acțiunile, folosite anterior (înainte de Gerard), în aceste cazuri s-au văzut o inegalitate a compoziției atomice. Deci, de exemplu, atunci acțiunile C, O, Ca erau considerate jumătate din cât acum, acțiunile K și N - ca și acum, între CaCO3 = CaOCO2 și KNO6 = KONO5 nu a existat nicio aparență de compoziție. Dar, pe lângă aceste cazuri, există homeomorfi cu o compoziție pozitiv inegală. Dana a subliniat multe astfel de cazuri. Aici sunt cateva exemple. Cinabrul HgS și susanita PbSO43PbCO3 sunt în aceleași forme cristaline, de asemenea, cuarțul SiO2, luciul de antimoniu Sb2S3 și sarea amară MgSO47H2O sunt în forme rombice apropiate; sarea acidă sulfat de potasiu KH SO4 cristalizează într-un sistem uniclinomeric asemănător feldspatului KAlSi3O8; glauberit Na2Ca(SO4)2, augit RSiO3 (R=Ca, Mg), sifon Na2C0310H20, sarea Glauber Na2S0410H20 și borax Na2B2O710H2O aparțin nu numai aceluiași sistem (un-clinomeric), dar reprezintă, de asemenea, asemănarea și proximitatea combinațiilor. a unghiurilor corespunzătoare. Acestea și multe cazuri similare ar putea părea complet arbitrare (mai ales că proximitatea unghiurilor [837] și a formelor de bază este un concept relativ), dacă nu ar exista multe alte cazuri în care asemănarea formelor este asociată cu proximitatea proprietăților și un clar relație în modificarea compoziției. De exemplu, în mulți piroxeni și amfiboli care conțin doar silice și oxizi de magneziu (MgO, CaO, FeO, MnO), se găsesc adesea alumină A12O3 și apă H2O. Scherer, Herman și mulți alții au încercat să explice astfel de cazuri prin

izomorfismul polimeric, argumentând că MgO poate fi înlocuit cu $3H_2O$ (de exemplu, olivină și serpentină), SiO_2-A12O3 (în amfiboli, talc) sau admițând în general că A™BW cu tipuri diferite, cu diferență între A și B, poate avea una și aceeași formulă și împreună pot fi amestecate în toate proporțiile. Unele cazuri de acest fel sunt discutabile, deoarece multe dintre mineralele naturale care au servit drept bază pentru stabilirea izomorfismului polimeric, după toate probabilitățile, nu mai sunt compoziția originală, ci s-au schimbat din influența soluțiilor care au intrat în contact cu acestea. , și deci aparțin categoriei pseudomorfozelor, adică cristale false. Cu toate acestea, existența unui număr de homeomorfi naturali și artificiali, care diferă în ponderea conținutului de apă, silice sau alte componente, este fără îndoială. Unul dintre feldspați, leucitul, cristalizează în sistemul obișnuit și are compoziția K2OAl2O34SiO2 sau KAlSi2O6 (se găsește în lave etc.). Analcima minerală este același compus de siliciu ca și leucitul, doar sodiu și apă. Compoziția sa este NaAlSi2O6H2O, iar forma sa este aceeași cu cea a leucitei și alaunului, adică sistemul corect. În însăși compoziția alaunului se cunosc corpuri naturale și artificiale cu o modificare similară a compoziției. Dar alaunul, ca și leucitul, este sistemul corect și, prin urmare, astfel de cazuri nu pot fi convingătoare. Există multe exemple din alte sisteme cristaline. Iată una dintre cele generale, indicate de Thomsen (1874). Metalele clorurate RC12 cristalizează adesea cu apă și apoi conțin cel puțin o particulă de apă per atom de clor, adică RC12 reprezintă 2, 4, 6 sau 8H2O sau RC1 ”(n + lpH2O). MeYakdu multe dintre ele există cazuri de mare asemănare a formelor cristaline. Din categoria RC122H2O, cel mai faimos reprezentant este BaC122H2O, cristalizează într-un sistem rombic cu un raport pe ax de 1,58: 1: 0,96. Bromura de bariu BaBr22H2O, foarte asemănătoare cu clorura de bariu, are un raport pe ax de 0,38 : 1 : 0,43. Aici, asemănarea completă a compoziției chimice și izomorfismul este exprimată prin identitatea sistemului și comonurabilitatea axelor. Amintiți-vă că, conform legii de bază a formării cristalelor, lungimea axelor se poate modifica de mai multe ori și, prin urmare, dacă pentru clorura de bariu ne imaginăm prima și a doua axă reduse de 2 ori, obținem raportul dintre axele 0,39: 1: 0,48, adică raportul este aproape același ca pentru bromura de bariu. Sarea de cupru CuCl22H2O reprezintă o asemănare similară de formă. În plus, multe alte săruri au aceeași formă aproape cristalină de romb, sistemele au, în plus, multe alte săruri, de exemplu, KJO4, KSO4, KMnO4, $BaSO_4$, $CaSO_4$, Na_2SO_4, BaC2H2O4 (sare anti-bariu) și altele. Deci, de exemplu, raportul dintre axele sării de clorură de potasiu este 0,78: 1: 0,64 sau 0,39: 1: 0,42; pentru $BaSO_4$ este 0,815 : 1 : 0,313 sau 0,41 : 1 : 0,44. Paralel cu această serie este o serie de cloruri metalice care conțin RC124H2O, săruri de sulf(oxid) din compoziția RSO42H2O și săruri formice [838] RC2H2O42H2O. Astfel de compuși ai sistemului uniclinomeric au forme similare și diferă de primul rând doar prin conținutul de $2H_2O$.

De exemplu, dăm: MPC124H2O cu un raport al axelor de 0,64: 1: 0,57 și cu un unghi de înclinare a unei axe de 80°35'. Pentru GaSO42H2O aceste valori sunt 0,69 : 1 : 0,41 și 81°26’. Pentru ZnG2H2O42H2O sunt 0,65:1:0,61 și 82°41'. Adăugarea unei alte cote de apă dă, de asemenea, forme similare ale sistemului uniclinomeric în toate rândurile, de exemplu: NiCl26H2O cu constante 1,47 : 1 : 0,94 și 57°30'; pentru MnSO44H2O aceste constante sunt: 0,72 : 1 : 0,43 şi 54°13'; pentru CuC2H4O64H2O sunt 1,56 : 1 : 1,00 și 54°4'. Acest lucru arată că nu numai RC122H2O este similar ca formă cu RSO4 și RC2H2O4, dar și compușii lor cu 2H2O și 4H2O reprezintă forme similare*. Printre clorurile metalice, un exemplu de homeomorfism este, de asemenea, asemănarea formelor compușilor aposi hexagonali ai calciului și stronțiului cu metalele clorură și fluorură dublă. Deci, pentru CaC126H2O și SrCl26H2O, axa verticală se referă la orizontală ca 0,496: 1 și ca 0,508: 1, iar unghiul romboedrului = 129 ° Г și 128 ° 2 ', iar pentru astfel de compuși ca NiPtCl6H6nS2O, M6H2H2F6O , etc., raportul axelor variază de la 0,508 la 0,519 : 1, iar unghiul romboedrului de la 127° la 128°17\ În acest caz, deși particula conține și cantitatea absolută de apă de cristalizare, ea conținutul relativ este complet diferit: în clorura de calciu un atom de clor 3H2O, iar în sărurile duble homeomorfe per atom de halogen o particulă de H2O.

Desigur, adăugarea de apă de cristalizare nu este întotdeauna însoțită de păstrarea formei inițiale, în majoritatea cazurilor forma se schimbă apoi semnificativ, dar câteva fapte sunt suficiente pentru a indica posibilitatea menținerii formei cu o schimbare clară a formei. compoziție parțială. Aceste fapte, aparent, ne obligă să căutăm cauzele care determină forma în unele dintre principiile constitutive ale particulei, în influența lor relativ mai mare, în importanța predominantă a unei părți a particulei sau a structurii acesteia (ca mișcarea particula și atomii săi) în comparație cu alte părți ale particulei. Condițiile care determină o formă dată pot fi repetate nu numai cu o înlocuire izomorfă, adică cu un număr egal de atomi într-o particulă, ci și cu un număr inegal de ei, atunci când există circumstanțe adecvate. Acestea includ cel mai adesea o compoziție echivalentă sau, în general, analogă, care adesea nu este însoțită de o egalitate a compoziției atomice. Deci, între oxidul de zinc (ZnO) și alumina A12O3 există o apropiere de forme. Ambii oxizi sunt din sistemul romboedric, iar unghiul dintre piramidă și planul final este de 118° pentru primul și 118°49' pentru al doilea. Alumina Al2O3 este, de asemenea, similară ca formă cu SiO2 și vom vedea că aceste asemănări de formă sunt asociate cu asemănări în anumite proprietăți. Nu e de mirare că atunci

* Dacă eliminăm elementele R și O2 comune tuturor acestor compuși, atunci se dovedește că forma se păstrează atunci când se înlocuiesc C12H4-SO2 și C2H2O2.

într-o particulă complexă de silice se poate detecta uneori SiO_2 cu Al_2O_3, după cum admite Scherer. Oxizii Cu_2O, MgO, NiO, Fe_3O_4, CeO_2 cristalizează în sistemul corect, deși sunt foarte diferiți din punct de vedere atomic. Marignac a arătat izomorfism complet al K_2ZrF_6 cu $CaCO_3$ și chiar și sarea de fluorură de potasiu și zirconiu este, de asemenea, di-[839]morfică, ca sarea carbon-var. Aceeași sare este izomorfă cu R_2NbOF_5 și $R_2WO_2F_4$, unde R = metal alcalin. Echivalența se vede între $CaCO_3$ și K_2ZrF_6, deoarece K_2 cu Ca, C cu Zr, Fe cu O_3 sunt echivalente, iar cu izomorfismul celorlalte două săruri, pe lângă același conținut de metal alcalin, pe de o parte, același număr de atomi se observă, pe de altă parte, asemănarea proprietăților cu K_2ZrF_6; aceasta depinde de asemănarea pe care Zr o are cu Nb și W. Cel mai simplu exemplu al faptului că asemănarea formelor și chiar cel mai complet izomorfism are loc cu asemănarea transformărilor chimice, chiar și fără egalitatea compoziției atomice, poate fi izomorfismul cunoscut al compușilor corespunzători ai potasiului și amoniului: KX și NH_4X. Aici numărul de atomi și chiar calitatea lor este diferit, dar corpurile complexe sunt asemănătoare, ceea ce se exprimă prin permiterea metalului de amoniu. Prin urmare, acum există deja tot dreptul de a spune că asemănarea formelor, adică izomorfismul și homeomorfismul, apare nu numai cu asemănarea completă a compoziției și proprietăților atomice, ci și cu asemănarea proprietăților, corespunzătoare analogiei cu compoziția atomică, echivalența și influența predominantă a unor principii constitutive asupra altora. Acest lucru complică problema, pierzând simplitatea care a dominat teoria lui Mitscherlich a izomorfismului pur. Dar conceptele lui Guy erau și mai simple, dar, totuși, trebuiau să cedeze loc acelor complicații introduse de cunoașterea dimorfismului și izomorfismului. Evident, aceasta înseamnă că întregul concept al relației dintre compoziție și formele cristaline este încă supus dezvoltării și îmbunătățirii ulterioare. Un izomorfism nu poate exprima esența acestor relații complexe, deoarece nu indică trecerea de la o formă la alta; o înțelegere a esenței materiei nu poate veni decât atunci când cunoaștem nu numai cauzele și măsura asemănării, ci și fenomenele care însoțesc diferența de forme atunci când compoziția este apropiată sau este cunoscută. Prin urmare, progrese suplimentare în întreaga doctrină a relației dintre compoziție și formele cristaline vor veni numai atunci când s-au acumulat un număr suficient de fapte, culese după un plan în concordanță cu întrebările prezentate aici. Acest lucru a început deja. Deosebit de remarcabile aici sunt lucrările omului de știință genevan Marignac privind formele cristaline și compoziția multor compuși cu fluor dublu și lucrările lui Vyrubov asupra compușilor ferrugino-cianogeni. Principiile care guvernează variabilitatea formelor cu o modificare a compoziției nu au fost încă stabilite și este puțin probabil ca aceste principii să fie găsite în curând - întrebarea este foarte complexă și doar multe lucrări noi și compilarea diferitelor ipoteze pot fi mutate. redirecţiona. Cu toate acestea, chiar și acum se poate observa că, odată cu anumite modificări ale compoziției, unele unghiuri se păstrează, în ciuda faptului că altele sunt supuse unei modificări mai mari.

Un astfel de caz de relație de forme a fost observat de Laurent și a fost numit hemimorfism *, când asemănarea este limitată la anumite unghiuri, și paramorfism, când formele sunt în general apropiate, dar aparțin unor sisteme diferite. Deci, de exemplu, un romboedru poate avea un unghi de suprafață mai mare sau mai mic de 90° și, prin urmare, astfel de romboedre ascuțite și obtuze pot fi foarte aproape de cuburi. Gausmanitul $Mn304$ este un sistem pătrat, zonele piramidei sale sunt înclinate la un unghi de aproximativ 118 °, iar minereul de fier magnetic Fe_3O_4, similar în multe privințe cu hausmanitul, este octaedre regulate, adică zonele piramidale sunt înclinate la un unghi de 109 ° 28 '. Sistemele sunt diferite, compoziția este similară și se observă o oarecare similitudine a formelor, acesta este un exemplu de paramorfism. Hemimorfismul a fost stabilit pe mai multe exemple de sare sau alte substituții. Astfel, Laurent a arătat, iar Ginze a confirmat recent (1873) că derivații naftalinei cu o compoziție similară sunt hemimorfi. Nikkle (1849) a arătat că sarea glicolului sulfuric are o prismă de 125°26' și că sarea de azot a aceleiași baze are o prismă de 126°95'. Sarea oxalica a metilaminei are un unghi de prisma de 131°20’, iar sarea fluorhidrica, care este foarte diferita ca forma de cea precedenta, este de 132°. Groth (1870) a încercat să indice în general ce fel de schimbare a formei are loc atunci când hidrogenul este înlocuit cu diverse alte elemente și grupuri și, observând corectitudinea, el a numit-o morfotropie. Dau exemple clare care arată că morfotropia este, în esență, hemimorfismul lui Laurent. Benzenul C_6H_6 al sistemului ortorombic; axele sunt legate ca 0,891 : 1 : 0,799. Fenolul $C_6H_5(OH)$ și rezoluția $C_8H_4(OH)_2$ au, de asemenea, un sistem rombic, dar raportul unei axe este modificat. Deci, pentru resor-sin: 0,910: 1: 0,540, adică o parte din compoziția cristalină este păstrată într-o direcție și schimbată în cealaltă. Sistemul ortorombic este dinitrofenol $CeH_3(NO_2)_2(OH)$=0,833:1:0,753, trinitrofenol (acid picric) $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$=0,937:1:0,974 şi sare de potasiu=0,942:1:1,354. Aici se păstrează raportul primelor axe, adică se păstrează unele unghiuri. Hemimorfismul îl aseamănă pe Laurent cu un stil arhitectural. Deci, catedralele gotice sunt diferite în multe privințe, dar există și o asemănare, exprimată atât în totalitatea relațiilor generale, cât și în unele detalii. Evident, pentru mecanica moleculară, care este sarcina comună a multor părți ale științelor naturale, multe consecințe fructuoase ar trebui să aștepte din dezvoltarea ulterioară a informațiilor despre schimbările care au loc într-o formă cristalină atunci când compoziția unui corp suferă o anumită modificare și de aceea o consider utilă tinerilor oameni de știință care caută un subiect.pentru lucrări științifice independente, indicați aici vastul domeniu de lucru, reprezentat de relația dintre forme și compoziție. . În general, legătura care există, fără îndoială, între compoziție și proprietate și proprietăți este un domeniu științific care promite multe.

* Acest nume este confuz deoarece este aproape de un hemiedru, sau de incompletitudine cristalografică.

fructe. Culegerea datelor, dezvoltarea relațiilor lor, derivarea legilor empirice, stabilirea ipotezelor care corespund realității, ca să nu mai vorbim de posibilitatea creării unor principii teoretice generale - toate acestea ar trebui să-i atragă pe cei care doresc și pot realiza realizări științifice. Astăzi, mulți s-au orientat deja către această zonă a cercetării fizice și chimice și se poate spune cu certitudine că va fi un moment în care va ocupa locul cel mai important printre problemele actuale ale științei. Mai mult, într-un sens pur material, lucrări precum cristalizarea anumitor compuși și măsurarea cristalelor rezultate oferă multe avantaje față de majoritatea altor lucrări fizice și chimice, deoarece necesită instrumente și materiale foarte limitate ca număr și calitate.

Corectitudinea și simplitatea, exprimate prin legile exacte ale formațiunilor personale Crystal [841], se repetă atunci când atomii sunt adăugați în particule. Atât acolo, cât și aici, există puține forme care sunt esențial diferite și toată varietatea observată a acestora se reduce la câteva diferențe de bază. Acolo particulele sunt combinate în forme cristaline, aici atomii în forme parțiale sau în forme de compuși. Ici și colo, din forma cristalină sau parțială de bază, apar modificări, combinații, combinații. Dacă știm că potasiul dă compuși de forma principală a KX, unde X este un element uni echivalent (combinându-se cu un hidrogen și, conform legii substituției, paginile 312 și 579, capabil să-l interceadă), atunci știm compoziția compușilor săi: K2O, KNO, KC1, NH2K , KNO3, K2SO4, KHSO4, K2Mg(SO4)26H2O etc. Nu toate formele derivate cristaline posibile sunt în realitate. Deci nu toate și combinațiile parțiale sunt de fapt pentru fiecare element. Pentru potasiu necunoscut: KCH3, K3P, K3N, K2Pt și compuși similari care există pentru hidrogen sau clor.

Există puține forme de bază pentru introducerea atomilor în particule și le cunoaștem deja pe majoritatea. Adică prin X elementul este unul echivalent, iar prin R elementul conectat la acesta, se pot observa opt forme atomice: RX, RX2, RX3, RX4, RX5, RX6, RX7, RX8. Să luăm clorul sau hidrogenul ca X. Apoi, pentru prima formă, vom fi exemplificați prin H2, Cl2, HCl, KC1, NaCl, etc. Pentru forma RX2, compușii de oxigen sau compușii de potasiu pot fi exemple.

OH2, OC12, OHC1, CaO, Ca(OH)2, CaCi2 etc. Pentru a treia formă RX3, cunoaștem reprezentantul NH3 și compușii corespunzători N2O3, NO(OH), NO(OK), etc. sunt și alte elemente și metale care sunt în aceeași formă: PCI3, P2O3, PH3, SbH3, Sb2O3, B2O3, BC13, A12O3 etc. Forma RX4 este cunoscută și între compușii cu hidrogen. Gazul de mlaștină CH4 și

hidrocarburile saturate єH2” + 2 corespunzătoare acestuia sunt cei mai buni reprezentanți ai acestuia. Aici, de asemenea: CH3C1, CCI4, SiCl4, SnCl4, SnO2, CO2, SiO2 și o serie de altele. Forma RX5 ne este, de asemenea, familiară, dar nu există compuși cu hidrogen pur între reprezentanții săi. Reprezentanții acestei forme sunt amoniacul NH4C1 și NH4(OH), NO2(OH), C1O2(OK), de asemenea PCI5, POCI3, etc. De asemenea, nu există compuși cu hidrogen în cei superioare, dar în forma RX6 există încă, deși puțini, compuși clorurati WC16. Dar există mult oxigen și între ele SO3 este cel mai faimos. Aici, de asemenea, SO2 (OH) 2, SO2 C12, SO2 (OH) C1, CrO3 și multe altele - toate de natură acidă. În general, în formele superioare există doar reprezentanți de oxigen și acid. Cunoaștem forma RX7 în acid percloric C1O3 (OH), aceasta include și sarea de permanganat de potasiu MnO3 (OK). Forma RX8 [842] este foarte rară și doar anhidrida osmică OsO4 este cel mai faimos reprezentant al acesteia.

Din această revizuire, se poate observa că cele patru forme inferioare se găsesc în oxigen, și în clor și în compușii cu hidrogen ai elementelor, iar cele patru forme superioare se găsesc în principal între compușii cu oxigen și sunt absente pentru compușii cu hidrogen. Nu trebuie uitat, însă, că oxigenul este considerat un element cu doi echivalent, cum ar fi în apă, și nu un echivalent, ca în peroxidul de hidrogen. Acest lucru se datorează faptului că oxizii asemănătoare sării (adică, capabili să dea săruri fie ca bază, fie sub formă de anhidridă acidă) sunt supuși luării în considerare și merită un interes primordial și, pe bună dreptate, ar trebui să fie cel mai clar legați de apă, deoarece sunt formați. din ea prin substituire și este ușor să treci în ea prin recuperare.

Următoarele forme de oxigen corespund formelor de mai sus: R2O, RO, R2O3, RO2, R2O5, RO3, R2O7, RO4.

Unele elemente, de ex. calciu și magneziu, dau un singur oxid asemănător sării, de exemplu. MgO corespunzător lui MgX2. Dar majoritatea elementelor vin sub mai multe forme. Deci, cuprul dă CuX și CuX2 sau Gu2O și CuO. Dacă elementul R dă o formă superioară RX”, atunci adesea * există forme inferioare RX””2, RX””4 și în general cele care diferă de forma RX” printr-un număr par de X; Deci, pentru sulf, sunt cunoscute, de exemplu, formele SX2, SX4, SX6. SH2, SO2, SO3. Cea mai recentă formă este cea mai înaltă SX6. Nu există formulare SX5, SX3 deloc. Dar uneori există forme pare și impare pentru același element**. Astfel, pentru azot cunoaștem nu numai N2O5, N2O3, N2O, corespunzătoare formelor impare RX, RX3, RX5, ci și NO și NO2, corespunzătoare RX2 și RX4. Pentru cupru și mercur sunt cunoscute formele RX și RX2.

Dacă este dat un element echivalent par, adică formând RX2, RX4, RX6, atunci poate da și oxizi de forme impare, de exemplu. forma RX3, și anume R2O3. Va fi un oxid intermediar între RO și RO2. Primul corespunde hidratului R(OH)2, al doilea RO(OH)2, ambele împreună, prin pierderea apei, vor da R2O3. În mod similar, ne putem aștepta la un

element care dă oxizilor R_2O_3 și R_2O_5, un oxid intermediar, compoziția RO_2. Numai din acest motiv, cea mai importantă calitate a unui element este recunoscută nu de cel mai scăzut, ci de cel mai înalt grad de oxidare. De obicei, în plus, formele intermediare se împart ușor în superioare și inferioare. Deci, în N_2O_3, NO_2 am văzut capacitatea de a da compuși ai acidului azotic și oxidului azotic. Din aceste motive, formele superioare ale compușilor pe care îi formează sunt de o importanță capitală pentru caracterizarea elementului. Între compușii cu hidrogen, din câte se știe, nu există întotdeauna mai mult de o formă, ceea ce implică, desigur, compuși care conțin un atom al elementului. Deci, carbonul dă CI_4 fără a forma CI_2, azotul ^ formează NH_3 și nici un alt ***. Structuraliștii în considerațiile lor ies exclusiv

* Motivul este, s-ar putea spune, legea simetriei, care este menționată în cap. 16, p. 495 și la p. 683.

** Aceasta poate fi comparată cu fenomenul formelor cristaline incomplete (hemiedrice și tetraedrice).

*** Numai pentru aceasta, precum și pe baza multor transformări, o particulă de peroxid de hidrogen ar trebui considerată ca O_2H_2, și nu ca O bl· Este legată de OH_2, așa cum C2H® este de GH4. Într-adevăr, C_2H_6 \u003d CH_3CH_3 și O_2H_2 \u003d OHOH, adică peroxidul de hidrogen este un omolog al apei sau apei,

dintre acești compuși unici cu hidrogen și, prin urmare, pentru ei azotul este un element triatomic. Dar dintre cele 64 de elemente, doar C, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Sb, Te și J - un total de 14 elemente dau compuși volatili de hidrogen și, prin urmare, pe baza din compușii cu hidrogen, nu se poate face nicio judecată cu privire la formele celorlalte 50 de elemente. Toate elementele se combină cu oxigenul, cu excepția fluorului; compușii cu oxigen sunt mai diverși decât compușii cu hidrogen în proprietățile lor și predomină în natură și, prin urmare, este mai natural să se bazeze studiul formelor compușilor chimici pe oxigen, mai degrabă decât pe compușii cu hidrogen. Mai mult decât atât, majoritatea elementelor (dar nu C și Si) dau o formă mai mare de compuși cu oxigen decât cu hidrogen și alte elemente, iar când se obține cunoașterea formei superioare, se poate face deja o judecată despre forma inferioară, dar nu și viciul. invers. Desigur, în forma inferioară predomină masa elementului R, combinată cu X, și de aceea în forma inferioară calitățile lui R sunt exprimate mai clar decât în combinația aceluiași R cu un număr mare de X-uri. Acest lucru este deosebit de clar din faptul că toate formele superioare sunt acide. Astfel, aproape toate RO_3, R_2O_7 și chiar R_2O_5 sunt anhidride acide. Aici, în ciuda diferenței de elemente, prezența unei mase relative mai mari de oxigen afectează proprietățile oxidului rezultat. Acest lucru este similar cu faptul că înlocuirea unei cantități mari de hidrogen cu clor sau un reziduu de acid azotic conferă substanței întotdeauna o predominanță a proprietăților acide, o scădere a celor

bazice. Deci, anilina se combină cu acizii și are proprietăți amoniac-alcaline într-o măsură mai mare decât produsele sale de metalepsie și, deși fenolul $C6H5$ (OH) are proprietăți acide slabe, produsele sale de metalepsie, de exemplu. acid picric $C6H2(NO2)3(OH)$, - acizi limpezi. Clorul și manganul, un metaloid și un metal, care formează hidrați acizi și bazici C1 (OH) și Mn (OH) 3 în oxizi inferiori, în oxizi superiori dau aceiași acizi: C1O2 percloric (OH) și mangan $MnO2$ (OH), ale căror săruri sunt asemănătoare și chiar izomorfe. Cu toate acestea, în formele superioare caracterul elementului apare clar. Deci, taliul, așa cum vom afla mai târziu, în oxidul său inferior, T12O este foarte asemănător cu oxizii alcalini, de exemplu. cu $K2O$, dar acestea nu dau un oxid superior asemănător sării, cum ar fi taliul, care formează T12O3 și, în multe privințe, taliul se dovedește a fi puternic diferit de metalele alcaline. Deci, de exemplu, este ușor de redus din compușii săi și formează un metal greu asemănător plumbului, de care este, de asemenea, aproape ca greutate atomică. Astfel [844] vanadiul în formele sale superioare $VX5$ este foarte asemănător cu fosforul $PX5$, crom cu sulf, deși în oxizi nu există nicio asemănare. Astfel, fiecare element, formând mai multe forme, reprezintă în fiecare dintre ele proprietăți și asemănări independente cu formele corespunzătoare ale altor elemente.

în care hidrogenul este înlocuit cu un reziduu de apă, deoarece etanul $C2H6$ este metanul $CH4$, în care hidrogenul este înlocuit cu un reziduu de metan—GH3.

Formele de oxizi asemănătoare sării sunt: *

R20, săruri RX. Cele mai comune baze sunt $K2O$, $Na2O$, $Hg2O$, $Ag2O$, Gu2O, iar dacă există oxizi acizi de această formă, acestea sunt foarte rare și cu proprietăți acide slabe, de exemplu. C12O.

R2O2 sau RO, sărurile lui RX2, cele mai simple săruri bazice ale R2OX2 sau R(OH)X sunt, de asemenea, aproape exclusiv forma de bază, deși proprietățile de bază sunt mai puțin dezvoltate decât în forma anterioară. Exemple: CaO, MgO, BaO, PbO, FeO, MnO etc.

R'2O3, săruri RX3, săruri bazice bazice ROX, R(OH)X2. Bazele cu energie scăzută, cum ar fi A12O3, $Fe2O3$, T12O3, $Sb2O3$, proprietățile acide sunt, de asemenea, slab dezvoltate, de exemplu. în $B2O3$, dar uneori deja proprietăți clare ale acizilor, de exemplu. în $P2O3$.

Săruri R2O4 sau RO2, RX4 sau RÓX2, RO(OH)2. Rareori baze slabe precum $ZrO2$, $PtO2$, mai des oxizi acizi, dar în general proprietăți acide slabe, cum ar fi $CO2$, $SO2$, $SnO2$. În aceasta, formele precedente și următoare sunt oxizi intermediari.

R2O5, săruri în principal de forma ROX3, RO2X, RO(HO)3, RO2(OH). Caracterul de bază (X este un halogen, simplu sau complex, de exemplu,

NO3, C1 etc.) este slab, predomină caracterul acid, după cum se vede la N2O5, P2O5, SG2O5.

R2OG sau RO3. Săruri predominant de tip RO2X2, RO2(OH)2. Oxizi acizi precum SO3, CrO3, MoO3. Proprietățile de bază sunt rare și slab dezvoltate, ca în UO3.

R2O7, săruri de forma RO3X, RO3(OH), oxizi acizi, de ex. C12O \ Mn2O7. Proprietățile de bază sunt, de asemenea, slab dezvoltate, ca în oxizii acizi R2O.

* Cei mai puțini oxizi cunoscuți de forma R4O, sărurile R2X sunt așa-numiții suboxizi sau oxizi pătrați, de exemplu. Ag4O. Ele sunt formate, aparent, din multe metale. Până în prezent au fost puțin studiate și se caracterizează printr-o mare fragilitate, descompunându-se foarte ușor în R2O + R2. Nu există un singur element care să aibă doar suboxid; întotdeauna există un alt oxid mai mare, mai durabil.

R2O8 sau RO4. Forma este foarte rară și puțin cunoscută din OsO4.

În faptul că hidrații acizilor și sărurile cu un atom dintr-un element în toate formele superioare nu conțin mai mult de patru atomi de oxigen ^ precum forma clorhidric superioară RO4, este clar că formarea de oxizi asemănătoare sărurilor este controlată de un principiu comun. , care este cel mai ușor de căutat în proprietățile rădăcinii oxigenului . Hidrat oxidul RO2 în cea mai mare formă este

RO22H2O=RH4O4==R(HO)4.

Astfel, de exemplu, este hidratul de silice și sărurile (monosilicații) corespunzătoare acestuia, Si(MoO)4. Oxidul R2O5 corespunde hidratului R2O53H2O=2RH3O4=2RO(OH)3. Acesta este acidul ortofosforic RH3O4. Oxidul hidrat RO3 este RO3H2O=RH2O4=RO2(OH)2, de ex. acid sulfuric. Hidratul corespunzător R2O7 este evident RHO4=RO3(OH), de ex. acid percloric. Aici, pe lângă conținutul de O4, trebuie menționat și faptul că cantitatea de hidrogen din hidrat este egală cu conținutul de hidrogen din compusul cu hidrogen. Deci, siliciul dă SiH4 și SiH4O4, fosfor PH3 și PH3O4, sulf SH2 și SH2O4, clor G1H și G1HO4. Acest lucru, dacă nu este explicat, atunci cel puțin se leagă într-un sistem coerent, faptul că elementele sunt capabile să se combine cu o cantitate mai mare de oxigen, cu atât mai puțin pot reține hidrogen. Astfel, SiO2 și SiH4 sunt cei mai mari compuși ai siliciului cu hidrogen și oxigen. La fel sunt CO2 și GH4. Aici, cantitățile de oxigen și hidrogen sunt echivalente. Azotul se combină cu mai mult oxigen pentru a forma N2O5, unde atomul de azot este 2% oxigen, dar cu mai puțin hidrogen în NH3. Suma echivalentelor hidrogenului și oxigenului în combinație cu atomul de azot, în formele superioare, este opt. Așa este și în alte elemente care se combină cu oxigenul și hidrogenul. Deci, sulful dă SO3, prin urmare, există șase echivalenți de oxigen per atom de sulf și doi

echivalenți de hidrogen în SH_2. Suma este din nou egală cu opt. Conținutul de $C_{12}O_7$ și G1H este același.

Acei hidrați acizi care conțin 4 atomi de oxigen pe atom ai elementului acid și o asemenea cantitate de hidrogen ca în hidrogen

Biblioteca „Runivers1”

Q. Extrase din a treia ediție a Fundamentelor chimiei

3ĂI

„Compușii unui element conținut într-un acid se numesc ortoacizi. De exemplu, PH_3O_4 este acid ortofosforic, SH_2O_4 sulfuric sau ortosulfuric, același $G1HO_4$ etc. Dar, pe lângă astfel de hidrați, există meta- și piroacizi sau hidrați. Ele provin din îndepărtarea normală a unei părți a apei, din acest motiv, pot fi considerate incomplete sau semi-hidrate și de aceea sunt uneori numiți anhidroacizi.De exemplu, hidrații se pot forma și se formează din SiO_4H_4: SiH_2O_3, $Si_2H_2O_5$ și un număr de altele.şi acizi pirofosforici.Acidul sulfuric SH_2O_4 corespunde pirohidratului $S_2H_2O_7$.Acesta este aşa-numitul acid sulfuric fuming sau Nord-Hausen.Acidul azotic obişnuit NHO_3 este un metaacid, compus ca PHO_3, deoarece un ortoacid trebuie să aibă compoziţia NH_3O_4. Cum poate fi luată apa dintr-un hidrat mai mare, astfel încât să se piardă și oxigenul.Se obțin hidrați mai mici.Și dacă sunt egali cu un hidrat normal fără oxigen, adică conțin aceeași cantitate de hidrogen ca într-un compus cu hidrogen , apoi formează de obicei toate etapele de tranziție între acest compus de hidrogen și un ortoacid. De exemplu, am văzut un astfel de caz pentru clor într-un număr de acizi ai săi: HCl, HG1O, $HG1O_2$, $HG1O_3$ și $HG1O_4$. Recunoaștem aceeași serie pentru fosfor PH_3, PH_3O, PH_3O_2, PH_3Ob, PH_3O_4, sulf SH_2, SHO_2(?), SH_2O_2, SH_2O_3, SH_2O_4. [846] Astfel de serii reprezintă în general compuși normali. Sunt 5 dintre ele. Unii dintre ei nu sunt acizi în sensul obișnuit, de ex. PH_3, PH_3O, iar dacă au acest caracter, se numesc acizi normali.

În ceea ce privește hidrații formați din formele inferioare R_2O, RO, R_2O_3, aceștia au proprietăți alcaline, mai mult sau mai puțin clar exprimate, iar în compușii lor obișnuiți asemănătoare sărurilor nu reprezintă compoziția normală și a ortohidraților, ci se apropie de un hidrat incomplet. Astfel, hidroxidul de sodiu are compoziția NaHO, în timp ce hidratul normal corespunzător trebuie să aibă compoziția NaH_7O_4. Așa, sau probabil * așa, este compoziția hidratului de sodiu cristalin. O compoziție similară, adică cu 4 atomi de oxigen, este reprezentată și de mulți compuși reciproci ai oxizilor bazici, de exemplu. spinel $MgAl_2O_4$, minereu de fier magnetic Fe_3O_4 etc. Aici ar trebui să vedem una dintre acele numeroase legături care există între apa de hidratare și apa de cristalizare, dar vom lua în considerare această problemă de mai multe ori și, prin urmare, acum nu ne oprim asupra ei.

Din cele de mai sus se poate vedea nu numai acea regularitate și simplitate care guvernează formarea și proprietățile tuturor oxizilor și

* Judecând după analiză, compoziția cristalinului. hidroxidul de sodiu este mai aproape de formula $2NaHO7H_2O$ decât de $NaHO3H_2O$, dar

higroscopicitatea acestei substanțe poate fi motivul conținutului în exces de apă.

facilitează deținerea de informații despre orice combinație de elemente, dar și un nou mijloc precis de cunoaștere a asemănării elementelor, asemănător izomorfismului. Elementele similare dau forme similare de compuși, atât superioare, cât și inferioare. Dacă CO_2 și SO_2 sunt două gaze, foarte asemănătoare atât ca proprietăți fizice, cât și chimice, atunci motivul pentru aceasta nu ar trebui încă căutat în asemănarea sulfului cu carbonul; constă în identitatea formei compusului în care apar ambii oxizi RX_4 și în influența masei mari de oxigen pe care o exercită întotdeauna asupra proprietăților compușilor săi. Într-adevăr, există puține similitudini între carbon și sulf, așa cum se poate observa nu numai din faptul că CO_2 este cea mai mare formă de oxidare, iar SO_2 are capacitatea de a se oxida în continuare la SO_3, ci și din toți ceilalți compuși, de exemplu. SH_2 și GH_4, SCI_2 și CCI_4 etc., care nu sunt deloc asemănătoare nici ca formă, nici ca proprietăți chimice. Halogenurile asemănătoare între ele dau aceleași forme inferioare și superioare de compuși. La fel și metalele alcaline, și pământurile alcalino-pământoase. Multe astfel de grupuri de elemente similare sunt cunoscute de mult timp. Astfel, există analogi ai oxigenului, azotului și carbonului, iar în prezentarea următoare vom întâlni multe astfel de grupuri. Dar cunoașterea lor duce involuntar la întrebări: unde este motivul asemănării și care este relația grupurilor între ele? Fără un răspuns la aceste întrebări, este ușor să cădem în eroare atunci când se formează grupuri, deoarece toate conceptele de asemănare și asemănare vor fi întotdeauna [847] relative și nu reprezintă claritate sau acuratețe. Desigur, acolo unde este imposibil de măsurat, trebuie inevitabil să te limitezi la aproximări sau comparații, bazate pe semne aparente, deloc ascuțite și lipsite de acuratețe. Dar elementele au o proprietate precis măsurabilă și care nu este supusă niciunei îndoieli, care se exprimă în greutatea lor atomică. Mărimea lui indică masa relativă a atomilor sau, dacă evităm conceptul de atom, mărimea lui indică raportul dintre masele care alcătuiesc unitățile chimice. Și conform semnificației tuturor cunoștințelor noastre fizice și chimice, masa unei substanțe este tocmai o astfel de proprietate a acesteia, de care trebuie să depindă toate celelalte proprietăți ale materiei, deoarece toate sunt determinate de condiții similare sau aceleași.

♦ forțe care acționează în gravitație; este direct proporţională cu masa substanţei. Prin urmare, este cel mai apropiat sau mai natural să cauți relații între proprietățile și asemănările elementelor și greutățile lor atomice.

Aceasta este ideea de bază care ne obligă să aranjam toate elementele în funcție de mărimea greutății lor atomice. Și, în același timp, o repetare este imediat observată -

proprietăți în perioadele elementelor. Știm deja exemple în acest sens:

Halogenuri: F == 19; Gl = 35,5; Br = 80; J = 127
Fantă. metal: Na == 23; K = 39; Rb = 85; Cs = 133
Shchel.-pământ. met.: Mg == 24; Ca = 40; Sr = 87; Ba = 137
În aceste trei grupuri se poate vedea urgența problemei. Halogenurile au

.greutăţile atomice mai mici decât metalele alcaline, iar acestea din urmă mai mici decât cele alcalino-pământoase. Greutatea atomică a azotului este mai mică decât cea a fluorului, iar analogii de azot: P, As, Sb au o greutate mai mică decât halogenii. Prin urmare, dacă toate elementele sunt aranjate în funcție de greutatea lor atomică, atunci obținem o repetare periodică a proprietăților. Aceasta este exprimată prin legea periodicității *, proprietățile corpurilor simple, precum și formele și proprietățile compușilor elementelor, sunt într-o dependență periodică (sau, vorbind algebric, formează o funcție periodică) de mărimea greutățile atomice ale elementelor. În conformitate cu această lege, a fost alcătuit acel sistem periodic de elemente, care este plasat chiar la începutul (după prefață) acestei lucrări. I se dă o aranjare corespunzătoare celor 8 forme de oxizi indicate în paginile precedente, iar acele elemente care dau oxizi mai mari R_2O și, în consecință, sărurile RX formează 1 grup etc., iar elementele tuturor grupurilor cele mai apropiate ca greutăți atomice, dispuse pe rânduri de la 1 la 12. Rândurile pare și impare ale grupurilor identice reprezintă aceleași forme, dar diferă în [848] proprietăți și, prin urmare, două rânduri stând unul lângă altul, unul par, celălalt impar, de exemplu, al 3-lea și al 4-lea rând, formează o perioadă. . Prin urmare, elementele din rândurile 4, 6, 8, 10 și 12 sau 3, 5, 7, 9 și 11 formează analogi, cum ar fi halogenuri, metale alcaline etc. Suma a două rânduri, par și adiacente

stând impar, dă astfel o perioadă. Există, evident, 6 astfel de perioade dacă toate elementele sunt aranjate pe 12 rânduri. Elementele primelor două rânduri, care au cele mai mici greutăți atomice datorită tocmai acestei împrejurări*, deși au proprietățile generale ale unui grup, au și multe proprietăți deosebite, adesea pronunțate. Astfel, fluorul (rândul 2, grupa VII), după cum știm, diferă în multe privințe de alți halogeni, litiu (1-2) de metale alcaline etc. Aceste elemente cele mai ușoare pot fi numite tipice. Acestea includ H, Li, Be, B, C, N, O, F. În tabelul atașat, toate celelalte elemente sunt situate nu în grupuri și rânduri, ca în tabelul plasat la începutul lucrării, ci în perioade. Valorile greutăților atomice nu sunt date în tabelul atașat pentru a putea încadra toate elementele perioadei într-o singură linie. Aceste greutăți atomice sunt date în tabelul inițial: θ

Chiar și rânduri

____________________ „ Na. mg. Al. Si. PS CL

K. Sa. Ti.V.Cr.Mn.Fe. Co. Ni. Cu. ..Zn. Ga. ?.La fel de. Se. Br..
Rb. Sr. Y.Zr.Nb.Mo.?.Ru. Rb. Pd. Ag. ..CD. Ioan. Sn.Sb. Te. J.
Cs. Ba. Dantelă. — — — — —
— — Er.?.Ta.W.?.Os. Ir. Pt. Au. ..Hg. T). Pb.Bi — —
Th.?.U.

rânduri impare

Același grad de similitudine pe care îl cunoaștem între K, Rb și Cs, sau C1, Br și J, sau Ca, Sr și Ba, există între elementele altor coloane verticale. Astfel, de exemplu, Zn, Cd și Hg, descriși în capitolul următor, sunt cei mai apropiați analogi ai magneziului. Conform acestui sistem periodic, avem cunoștințe suplimentare cu elementele.

În ceea ce privește proprietățile generale ale elementelor luate în considerare în sistemul periodic, trebuie menționate și următoarele:

1) Formele compușilor cu oxigen superior sunt determinate în general de grup: primul grup dă R2O, al doilea R2O2 sau RO, al treilea R2O3 etc. Există opt acizi formici și, prin urmare, într-o perioadă conțin 17 elemente, aceleași

* Acest lucru este similar cu faptul că în seria omologilor C"H2sh primii membri, unde există cel mai puțin carbon, deși au proprietățile generale ale omologilor, dar întotdeauna unele trăsături mai clare, așa cum se poate observa când cunoaștem organicul. compuși-

formele de oxid apar de două ori. De exemplu, în perioada începând cu K, oxizii [849] de compoziție R0 formează Ca și Zn, oxizii R2O3 dau Y și Ga, compoziția RO3 - Mo și Te etc. Oxizii de serie pare, desigur, cu aceeași compoziție , în general au proprietăți de bază într-o măsură mai mare decât oxizii din serii impare. Și acestea din urmă sunt predominant de natură acidă. Mai mult, caracterul acid este caracteristic mai ales elementelor mai ușoare, caracterul de bază - celor mai grele. Prin urmare, printre elementele cele mai ușoare (tipice), predomină cele care dau acizi, în special în ultimele grupe, iar elementele cele mai grele, chiar și în ultimele grupe (de exemplu, Th, U), au un caracter de bază. Astfel, caracterele bazice și acide ale oxizilor superiori sunt determinate de: a) forma oxidului, c) rândul par sau impar în care se află elementul și c) mărimea atomului său. Pentru oxizii inferiori, caracterul este determinat de proprietatea oxidului superior și a formei. Astfel, oxidul de arsenic (gr. V, rândul

5) As_2O_5 este puternic acid, în timp ce în As_2O_3 proprietățile acide sunt mai puțin dezvoltate.

2) Compușii cu hidrogen ca substanțe volatile sau gazoase, care se caracterizează prin reacții precum HCl, H_2O, H_3N și H_4C, sunt formați numai din elemente de serie impară și grupe superioare, dând oxizi din compoziția R_2O_7, RO_3, R_2O_6 și RO_2. Dacă elementele rândurilor pare dau compuși cu hidrogen, atunci ei, ca și K_2H, se descompun ușor, sunt nevolatile și au un caracter complet diferit (metalic) față de compușii obișnuiți cu hidrogen.

3) Dacă un element dă un compus hidrogen RX”, atunci formează un compus organometalic de aceeași compoziție, unde $X = CyaH_{2n} + 1$, adică X este restul hidrocarburii saturate. Elementele de rânduri impare, care nu sunt capabile să producă compuși de hidrogen și formează oxizi de forma RX, RX_2, RX_3, dau și compuși organometalici de această formă, caracteristici oxidului superior. Astfel, zincul formează oxidul ZnO, sărurile ZnX_2 și zinc-etil $Zn(C_2H_5)_2$. Elementele de rânduri egale, aparent, nu dau deloc compuși organometalici, cel puțin toate eforturile de a obține până acum au fost în zadar, de exemplu. pentru titan, zirconiu și fier.

4) Valoarea greutății atomice a elementelor aparținând perioadelor învecinate diferă cu aproximativ 45, de exemplu. K-Rb, Cr-Mo, Br-J. Doar elementele din seria tipică au o greutate atomică mai mică. Între greutățile atomice ale Li și K, diferența este = 32, pentru Ca-Bv=31, pentru Na-Li=16, pentru Si-C=16, S-0=16, Cl-F=16. Diferența, egală cu 16, se repetă adesea, însă, pentru elementele mai grele, de exemplu. K-Na, Ca-Mg, deși pe măsură ce greutățile atomice cresc, elementele unui grup din două rânduri adiacente au de obicei o diferență mare (20=Ti-Si=V-P=Cr-S=Mn-Cl=Nb-As, etc.) etc.), în timp ce în elementele cele mai grele atinge aparent cea mai mare valoare, de exemplu. Th-Pb=234-207=27, Bi-Ta=208-180=28, Ba-Cd=137-112=25 etc. Dar, în același timp, diferența dintre elementele seriei pare și impare crește. Într-adevăr, diferențele dintre Na și K, Mg și Ca, Si și Ti sunt mai puțin accentuate decât cele dintre Pb și Th, Ta și Bi, Cd și Ba

etc. Astfel, deși nu este clar, chiar și în mărimea diferenței dintre greutățile atomice ale analogilor, se observă o legătură cu o modificare a proprietăților.

5) Fiecare element din sistemul periodic are un loc, definit[850] de grupa (adică cifra romană) și rândul (cifra arabă) în care se află. Ele indică mărimea greutății atomice, analogia, proprietățile și forma oxidului superior, hidrogenului și altor compuși, într-un cuvânt - principalele caracteristici cantitative și calitative ale elementului, deși atunci există încă o serie întreagă de detalii sau individualități, a căror cauză, conform sensului întregii doctrine, care stă la baza sistemului, ar trebui să caute în mici diferențe în mărimea greutății atomice. Dacă într-o grupă există elemente: Rn I2, R3

și în rândul care conține unul dintre aceste elemente, de exemplu. I2, există un element Q2 înaintea lui și un element T2 după el, apoi proprietățile lui I2 sunt determinate de proprietățile Rn R3, Q2 și T2. Deci, de exemplu, greutatea atomică R2=%(Ri+Ra+Q2+T2). De exemplu, seleniul este în grupa cu sulf S=32 și teluriu Te=125, iar în al 7-lea rând este precedat de As=75 și după el Br=80. De aici și valoarea greutății atomice a seleniului=1/4(32-|-125+75+80)=78, așa cum este în realitate. Deci, puteți determina și alte proprietăți ale seleniului, dacă nu ar fi cunoscute. De exemplu, As formează H_3As, Br dă HBr; este evident că seleniul, situat între ele, ar trebui să formeze H_2Se, cu proprietăți medii între H_3As și HBr. Însăși proprietățile fizice ale seleniului și ale compușilor săi, ca să nu mai vorbim de compoziția lor determinată de grup, pot fi determinate cu mare apropiere de realitate din proprietățile S, As, Br, Te și ale compușilor acestora. Astfel, este posibil să se prezică proprietățile elementelor încă necunoscute.De exemplu, în locul IV-5, adică în al 4-lea grup și al 5-lea rând, nu există suficient element, adică proprietățile niciunuia dintre ele. elementele cunoscute nu satisfac acest loc. Astfel de elemente necunoscute pot fi denumite după elementul cunoscut anterior al aceluiași grup, adăugând preliminar silaba eka, care înseamnă unul în sanscrită. Elementul IV-5 urmează IV-3, iar acest loc este ocupat de Si, siliciu sau siliciu și, prin urmare, vom numi elementul necunoscut ekasilicon sau ekasiliciu și vom desemna Es. Iată care sunt proprietățile pe care acest element ar trebui să le aibă, găsindu-le pe baza proprietăților cunoscute ale Si, Sn, Zn, As. Greutatea atomică este aproape de 72; Judecând după proprietățile Zn, As, Si, Sn și compușii acestora, se poate concluziona în continuare că Es va da compuși organometalici volatili, de ex. $Es(CH_3)_4$, $Es(CH_3)_3Cl$, $Es(C_2H_5)_4$, fierbere la aproximativ 160°, etc., compus clorurat volatil și lichid $EsCl_4$, fierbere la aproximativ 90°, sp. greutate aproximativ 1,9 (volum aproximativ 113), că EsO_2 va fi o anhidridă a unui acid coloidal slab, că Es metalic se va obține destul de ușor din oxid și din K_2EsF_6 prin reducere, că EsS_2 va fi insolubil în apă, dar probabil se va dizolva în sulfură de amoniu, care bate greutatea Es va fi de aproximativ 5,5 (volumul unui atom este de aproximativ 13 - vezi sfârșitul acestui capitol), că EsO_2 va avea o densitate de aproximativ 4,7 (vol. aproximativ 22)

etc. Vom vedea în descrierea elementelor grupei III că proprietățile găsite în mod similar pentru eka-aluminiu E1=III-5=68 au fost justificate în realitate atunci când a fost găsit ulterior metalul numit galiu.

6) Întrucât adevărata lege a naturii este doar una pentru care nu există excepții, dependența periodică a proprietăților și greutăților atomice ale elementelor oferă un nou mijloc de determinare a greutății unui atom de elemente puțin studiate, dar deja cunoscute, pentru a care greutăți atomice au fost atribuite fără nicio bază exactă și pentru care nu se puteau încă aplica alte mijloace de determinare a mărimii greutății atomice. La acea vreme (1869), când am propus sistemul

periodic de elemente, erau destul de multe. S-a dovedit a fi posibil să se afle adevăratele lor greutăți atomice, ceea ce a fost justificat de cercetări ulterioare. Acestea includ indiu, uraniu, ceriu, ytriu și altele. În locul lui, vom indica motivele care au servit drept motive pentru modificarea greutății atomice a fiecăruia dintre aceste metale, iar acum, peste exemplul indiului, vom arăta esenţa recepţiei. Echivalentul indiului în hidrogen în singura sa stare de oxidare este 37,7, adică dacă descriem compoziția oxidului de indiu ca compoziție a apei, atunci Ip \u003d 37,7 și oxidul de indiu Ip_2O. Pentru greutatea atomică a indiului care apare cu zinc, s-a luat un echivalent dublu, adică indiul a fost considerat un element cu doi echivalent și Ip = 2X37,7 = 75,4. Apoi indiul a trebuit să fie plasat în grupa a n-a, dându-se oxizi de compoziție RO, săruri RX_2. Dar atunci nu era loc pentru indiu în sistemul de elemente, deoarece locurile II-5=Zπ=65η II-6=Sr=87 erau ocupate de elemente deja cunoscute, iar un element cu greutatea atomică de 75 nu putea fi , conform sistemului periodic de elemente, două echivalente. Așezați indiul pe locurile goale din al 5-lea rând, de exemplu. IV—5=Es=72, nu a fost posibil, deoarece echivalentul elementului din grupa IV ar fi complet diferit de cel al indiului. Elementul IV-5=72 trebuie să aibă un echivalent cu 18, deoarece forma sa cea mai înaltă este $R0_2$, iar indiul, după cum se dovedește, nu se oxidează mai sus. Și, prin urmare, luând In pentru un metal cu 2 echivalent, acesta nu are loc în sistem. Deoarece nu se cunoștea nici densitatea vaporilor (compușii de indiu sunt ușor volatili), nici capacitatea termică a metalului și nici măcar izomorfismul (sărurile de indiu sunt foarte greu de cristalizat) ale compușilor de indiu, nu a existat niciun motiv pentru a da indiului valoarea de un metal diechivalent. Și, prin urmare, a fost posibil să se considere echivalent cu 3, 4 etc. Considerând că este 3-echivalent, ar fi trebuit să ia Ip = 3X37,7 = IZ. Apoi oxidului ar fi trebuit să i se dea compoziția Ip_2O_3, ca și alumina, iar sărurile de indiu ar trebui să aibă compoziția InX_3. Totodată, s-a deschis imediat un loc în sistem pentru indiu, și anume în grupa IΠ-a, în al 7-lea rând, între Cd=112 și Sn=118. Toate proprietățile observate în indiu corespund acestui loc; de exemplu, densități Cd=8,6, In=7,4, Sn=7,2; proprietățile de bază ale oxizilor CdO, In_2O_3, SnO_2 se modifică succesiv, astfel încât proprietățile In_2O_3 ocupă un loc de mijloc între proprietățile CdO și SnO_2 sau Cd_2O_2 și Sn_2O_4. Apartenența indiului la grupa III a fost confirmată prin determinarea capacității termice a metalului, realizată independent de Bunsen și de mine și, de asemenea,

prin faptul că indiul dă alaun, ca și aluminiul, care aparține aceluiași grup.

7) Esența doctrinei care evocă sistemul periodic de elemente constă în principiul general fizic și mecanic, recunoașterea corespondenței, convertibilității și echivalenței tuturor forțelor naturii, conservarea forței vii sau a mișcării, similar conservării materiei. reprezintă.

Prin urmare, forțele chimice nu numai că se transformă în altele, ci, ca toate celelalte forțe, sunt într-o anumită dependență de ele. Masa unei substanțe este o mărime de care gravitația, atracția și multe alte forțe sunt direct dependente. Nu se poate crede [852] că forțele chimice nu depind de masă. Dependența apare deoarece proprietățile corpurilor simple și complexe sunt determinate de masele elementelor care le formează. Greutatea unei particule sau masa acesteia, așa cum am văzut în capitolele X și XIV, determină multe dintre proprietățile particulelor, independent de proprietățile lor. Deci, CO și N_2, două gaze cu aceeași greutate a particulelor și multe dintre proprietățile lor (densitate, capacitate termică etc.) sunt aceleași sau aproape aceleași. Diferențele în funcție de natura substanței joacă un rol secundar și constituie cantități de alt ordin. Deci proprietățile atomilor sunt determinate în principal de masa, greutatea lor. Numai aici există o particularitate în dependența proprietăților de masă, această dependență este determinată de sistemul periodic. Pe măsură ce masa crește, la început proprietățile se schimbă în mod constant și corect, apoi revin la cele inițiale și începe din nou o nouă perioadă, similară cu cea anterioară, de schimbare a proprietăților. Cu toate acestea, aici, ca și în alte cazuri, o mică modificare a masei unui atom implică de obicei o mică modificare a proprietăților, determină diferențe de ordinul doi. Greutățile atomice ale cobaltului și nichelului, Rh, Ru și Pd, Os, Ig și Pt sunt foarte apropiate unele de altele, dar proprietățile lor sunt foarte apropiate, diferențele, ca să spunem așa, sunt greu de deslușit. Și dacă proprietățile atomilor constituie o funcție a greutății lor, atunci multitudinea de concepte mai mult sau mai puțin stabilite în chimie trebuie să sufere modificări, să se dezvolte și să fie prelucrate în sensul acestei concluzii, deoarece ideea obișnuită a elementelor chimice este aceea că atomii lor sunt atât de independenți și originali sui generis, încât nu se transformă unul în altul și că fiecare își exercită propria influență independentă, determinată de natura sa. În loc de aceasta, conceptul de natură a elementelor trebuie să pună acum conceptul de masa sa și, prin urmare, este necesar să se ia în considerare nu influența elementului luat în sine, ci influența acestuia care trebuie comparată, pe de o parte. , cu influența unor elemente apropiate în masă și, pe de altă parte, cu elemente aparținând aceluiași grup, dar unei perioade diferite. Atunci multe concluzii chimice capătă o nouă semnificație și semnificație, corectitudinea este observată acolo unde altfel ar fi scăpat atenției. Acest lucru poate fi văzut mai ales în mod clar în legătură cu proprietățile fizice, dintre care una, densitatea în formă solidă, o vom analiza mai departe în detaliu. Acum să menționăm pe scurt două lucrări -

Potylitsyn și Gustavson (vezi Jurnalul Societății Ruse de Chimie) asupra descompunerilor duble, arătând o dependență clară a cursului de descompunere nu de caracteristicile necunoscute ale elementelor (de afinități etc.), ci de masa și locul lor în sistem. . Se știe (Capitolul XXII) că clorul înlocuiește bromul din compușii metalici, dar, desigur, poate apărea și deplasarea inversă. Dacă încălziți orice

clorură de metal într-un tub etanș cu vapori de brom, atunci acesta din urmă înlocuiește o parte din clor, luându-i locul. Cantitățile de clor deplasat, după cum au arătat studiile lui Potylitsyn (1875), depind de temperatură, cantitatea de brom luată (cantitatea de clor substituit crește odată cu creșterea lor) și de greutatea atomică a metalului prelevat. Această din urmă dependență este de așa natură încât, în condițiile egale, cantitățile de clor deplasat pentru elemente similare din aceeași grupă sunt direct proporționale cu greutățile atomice ale elementelor luate. De exemplu, 7,16% din clor este deplasat din NaCl (Na=23), 12,54% din KC1 (K=39), 33,34% din AgCl (Ag=108) sau CaCl2 (Ca=40) - 3,2%, din SrC] 2 (Sr \u003d 87) - 6,64%, din BaCl2 (Ba \u003d 137) - 98,6% etc. În ceea ce privește elementele diferitelor grupe, pentru elemente cu greutăți aproximativ egale cu atomii (una lângă alta în sistem) , cantitățile de clor deplasat sunt invers proporționale cu pătratele atomicității. Pentru descompunerea duble între compușii cloruri și bromură, se remarcă aceeași dependență a rezultatelor reacției de greutățile atomice ale elementelor incluse în acești compuși. Gustavson (1873) a arătat că atunci când tetrabromura de carbon uscată este încălzită într-un tub etanș cu compuși clorurati uscati ai diferitelor elemente (de exemplu, BC13, SiCl4, PCI3, SnCl4, TiC14>L AsCl3 etc.), cu atât mai mult clor este înlocuit cu brom, greutatea mai atomică a elementului combinată cu clor; sub acțiunea tetraclorurii de carbon asupra compușilor bromului, bromul este înlocuit cu mai puțin, cu atât greutatea atomică a elementului combinat cu brom este mai mare. Astfel, de exemplu, prin încălzirea timp de mai multe ore la 150-200° a unui amestec de SiCl4-|-CBr4, se obține în final 12,5% clor, înlocuit cu brom, și, conform legii limitei dublei descompunere (Capitolul XXIII), la încălzirea SiBr4 + CCl4 se înlocuiește cu 87,5%, adică în ambele cazuri se obține un sistem în care se vor distribui 100 părți de clor astfel încât 12,5 părți din acesta să fie în combinație cu C sub formă. de CCI4, iar 87,5 părți de clor vor fi sub formă de SiCl4*. Dacă în loc de SiCl4 și SiBr4 luăm SnCl4 și SnBr4 și îl încălzim cu CBr4 și CCI4, atunci ca rezultat clorul va fi distribuit astfel încât 77,5% din acesta să fie în compusul CC14 și 22,5% sub formă de SnCl4. Greutatea atomică este Sn = 118, Si = 28, prin urmare, cu cât greutatea atomică a elementului este mai mare, cu atât bromul înlocuiește mai mult clorul sau cu atât elementul rămâne mai puțin în compus

* SiCl4 este descompus de apă, dar CCI4 nu este și, prin urmare, este ușor să aflați și să separați cantitatea acestora.

cu clor. Greutatea atomică a siliciului este de 4,3 ori mai mică decât cea a staniului, cantitatea de clor rămasă în combinație cu siliciu este de 3,9 ori mai mare decât a staniului.

Dintre elemente, în ceea ce privește capacitatea lor de a forma compuși puternici și astfel de corpuri simple care reacţionează ușor, se pot

distinge câteva dintre cele mai energice, iar între ele se disting metalele cele mai ascuțite (alcaline) și metaloizii cei mai limpezi (halogenuri). Ambele sunt apropiate ca greutăți atomice:

VI VIIIIII _
0=16 F=19Na=23Mg=24
S= 32 CI = 35,5K= 39Ca= 40
Se \u003d 75 Br \u003d 80Rb \u003d 85Sr \u003d 87
Te = 125 J = 127Cs = 133Ba = 137

Greutățile atomice ale elementelor se modifică destul de consistent de la H = 1 la U = 240, iar proprietățile se modifică, de asemenea, secvențial dacă luăm alte locuri în sistem, cu excepția celor în care sunt comparați reprezentanții grupelor VII și I. Aici, cu o schimbare non[854]-mare a greutății atomice, de exemplu. de la 35 la 39, proprietățile compușilor, formele de oxidare și alte caracteristici se schimbă dramatic: de la halogenuri trecem la metale alcaline. Este evident că în spațiul dintre cele două există, dacă nu un decalaj, atunci o schimbare foarte rapidă a acelei dependențe a proprietăților de masa elementelor, care este exprimată de întregul sistem periodic de elemente. De aceea este cel mai convenabil să începem perioadele din acest loc al pauzei, așa cum facem noi. @ Toate, cu excepția celor indicate, elementele au proprietăți tranzitorii, în altele predomină caracterul de bază al metalelor alcaline, în altele caracterul acid al halogenurilor, nici una, nici alta nu se exprimă într-o măsură tranșantă, în mod consecvent, cu o modificare a greutatea atomică, iar proprietățile trec de la bazic la acid. De exemplu, în perioada K, Ca, -, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, -, As, Se, Br de-a lungul marginilor - metal alcalin K și halogenură Br, iar în mijloc - elemente care dau baze și acizi. Acele detalii

la care trebuie să fim atenți, vom lua în considerare în continuare, familiarizarea cu elementele intermediare, iar acum trecem la considerarea, în sensul legii periodice, acea proprietate a corpurilor simple și complexe în care particularitatea unor astfel de elemente energetice este cele mai exprimate, care ne sunt deja cunoscute halogenuri și metale alcaline. Cert este că pentru ei, adică pentru corpurile simple energetice, volumul unui atom, sau spațiul ocupat de atomi, sau distanța centrilor atomici, este mai mare decât pentru toate celelalte corpuri simple (mai puțin energetice). Semnificația acestei caracteristici este următoarea: atracția reciprocă a atomilor omogene ai elementelor energetice este atât de mică încât distanța lor, în starea corpurilor simple solide sau lichide, este mare și accesul altor atomi la masa unor astfel de corpuri simple. este ușor și, prin urmare, intră cu ușurință în multe interacțiuni chimice. Metalele alcaline, printre toate celelalte, sunt cele mai ușoare. Masa lor este permeabilă la alți atomi. De aceea reacţionează mai uşor decât metalele grele. Același lucru este valabil și pentru halogenuri în ceea ce privește metaloizii. Proprietățile chimice sunt asemănătoare cu cele pur mecanice. Ușor, ca și cum metalul friabil ar fi asemănat cu un burete,

aspirând și capabil să conțină alte corpuri; grea este asemănată cu o masă densă, învechită. Apoi cel puțin două proprietăți: densitatea și energia (capacitatea de a intra cu ușurință în compuși, greu de descompus) metalelor sunt puse în legătură reciprocă, nu mai sunt date de observație fragmentare, devin printre semnele care pot duce la o înțelegere mai completă. a motivului diferenței în proprietățile chimice ale corpurilor simple.

Pentru a ne forma o idee [855] mai precisă în acest sens, este necesar să introducem conceptul de volum specific. Volumele corpurilor sunt legate între ele, cu aceeași greutate, invers proporțională cu greutatea specifică (adică, cu cât corpul este mai dens, cu atât volumul său este mai mic), și cu greutăți diferite - direct proporțional cu greutățile și, prin urmare, dacă P și P1 sunt greutăți, iar d și d. esența lui R R

densitățile corpurilor, atunci volumele lor sunt legate ca -j- : ~ și, prin urmare,

dorind să se compare volumele, este necesar să se cunoască greutatea și densitatea fiecărui corp și să se compare coeficientul acestora. Dacă în acest caz notăm cu P greutatea atomică, iar cu d densitatea (în stare solidă sau lichidă), atunci prin împărțirea acestora obținem valoarea v, care poate servi la compararea volumelor ocupate de atomi*. Un astfel de coeficient r; se numește volumul specific al unui atom sau pur și simplu volumul unui atom. Volumele calculate ale atomilor pentru corpurile simple sunt date în Tabelul 1, unde elementele sunt aranjate în ordinea mărimii greutăților lor atomice.

{Masa. 1 vezi la pagina 344 a volumului principal}

[856] Acest tabel arată că corpurile simple de energie, cum ar fi Li, Na, K, Ca, Rb, Sr, Ba sau S, Cl, Br, J, diferă între vecini prin cea mai mare valoare a volumului atomic și atât de puțin. corpurile simple active, precum diamantul, Si, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, în comparație cu cele mai apropiate de ele, au cel mai mic volum atomic. Deși, în general, elementele cu o greutate atomică mare dau și corpuri simple, mai grele, totuși, pentru un grup, în general, volumul celor grele este mai mare decât al celor ușoare **, de exemplu, Se, Te sau As, Sb, Bi sau Ca, Sr, Ba sau Cr, Mo, W, U.®

Pentru a afla relația dintre volumele corpurilor simple și compușii acestora, prezentăm tabelul 2, în care sunt date densitățile și volumele oxizilor majorității elementelor, plasându-le în aceeași ordine (după

* Atomul în sine poate fi mic, și probabil chiar foarte mic, dar volumul care îi aparține este mare dacă atomii sunt îndepărtați semnificativ. Este mai corect să facem comparații pentru particule, dar pentru metale, greutățile particulelor sunt puțin cunoscute, în plus,

mercurul și cadmiul dintr-o particulă conțin câte un atom. Deoarece volumele de particule de vapori și gaze sunt aceleași, atunci în volumul lor dat există același număr de particule și centrele lor sunt la fel de îndepărtate unul de celălalt.

** Volumul corpului, conform sensului doctrinei atomice, ar trebui prezentat ca fiind alcătuit din atomi corporali și spațiul care îi separă și, prin urmare, volumul corpului este suma a două cantități. Se poate crede că în acele corpuri simple care au o greutate atomică mare, volumul atomilor înșiși este mare, iar spațiul dintre atomi este mic.

ordinea greutății atomice a elementelor), precum și corpurile simple și folosind tabele de bătăi pentru aceasta. ponderi date în lucrarea mea „Specific volumes” din 1856 și Clarke. Constantele naturii. Parte. I (1873) și Primul supliment la partea I (1876). Washington. De acolo, sunt luate multe alte numere. Pentru comoditatea comparației, sunt date volumele de oxizi, numărând în ele un atom al elementului combinat cu oxigen. De exemplu, densitatea Fe_2O_3 = 5,2, greutatea Fe_2O_3 = 160; volumul Fe_2O_3 = 160: 5,2 = 30,8, iar volumul dat este 1/2 Fe_2O_3 = 15,4. Din aceasta se vede imediat, știind că volumul de Fe = 7,2, că în formarea oxidului de fier 7,2 volume de fier dau 15,4 volume de oxid.

Comparând numerele din tabelele 1 și 2, vedem că elemente precum Na K, Mg, Ca, Sr și Ba dau oxizi care ocupă un volum mai mic decât metalul alcalin sau alcalin pe care îl conțin. De exemplu, 14 volume de magneziu produc 11 volume de magnezie, 37 de volume de bariu produc 28 de volume de BaO și 34 de volume de BaO_2. Aceasta înseamnă că în timpul formării acestor oxizi, atomii de metal sunt atrași împreună, abordați de atomii de oxigen plasați între ei. Metale cum ar fi Al, Zr, cerita și alte câteva, care conțin

atomii de oxigen, adică fiind oxidați, aproape că nu își schimbă volumul inițial. Restul, în special așa-numitele metale grele, precum Fe, Cu, Ag, Pb, Sn, precum și metaloizii, atunci când sunt combinați cu oxigen, cresc în volum. Deci, de exemplu, 15 volume de sulf dau aproximativ 40 de volume de SO_2 sau SO_3, 7 volume de fier - 15 volume de oxid, 18 volume de plumb - 26 de volume de oxid sau 27 de volume de peroxid. Prin urmare, creșterea în volum corespunzătoare adăugării de oxigen este fie negativă, fie cu o valoare pozitivă diferită. În primul caz, se dovedește foarte

și, în plus, de bază și descompunebil. 26 volum-J_2O_5, deci aici 37-26 volum, egal cu 1/2 =

oxizii actuali, care nici măcar nu sunt reduse de hidrogen în al doilea, cu diferite grade de inconsecvență în molia de iod, dau 37 de volume de anhidridă iodică

fiecărui atom de oxigen îi corespunde un increment

= 4,4; 10 volume de argint dau 16 volume de oxid, prin urmare [857] aici atomul de oxigen dă un increment = 12 volume; 12 volume de siliciu dau 23 de volume de silice și, prin urmare, aici atomul de oxigen corespunde unui volum de 5,5.

{Masa. 2 vezi la pagina 345 a volumului principal}

Așa este și în alte cazuri. Să fim atenți la asemănarea volumelor de Na_2O și Mg_2O_2; K_2O și Ca_2O_2; Gu_2O, Gu_2O_2 şi Zn_2O_2; Sr_2O_2, Y_2O_3 şi Zr_2O_4; Ba_2O_2, La_2O_3 și Ge_2O_4 și altele asemenea, stând unul lângă altul în sistemul de oxizi, în ciuda diferenței de volume ale metalelor pe care le conțin și a diferenței de conținut de oxigen. Oxizii care le urmează, formele superioare, reprezintă o creștere succesivă de volum pe măsură ce greutatea atomică crește.

și cantitatea de oxigen. Oxizii din compoziția R_2O_6 (de exemplu, SO_3, GrO_3, WO_3) reprezintă deja un volum foarte mare (S_2O_6 = 82, Cr_2O_6 = 74, W_2O_6 = 64). Astfel, există o corectitudine clar vizibilă în modificarea volumelor tuturor oxizilor aflați în tabelul periodic al elementelor. Acest lucru face posibilă calcularea în avans a densității oxizilor necunoscuți. Deci, de exemplu, judecând după faptul că volumul de Cd_2O_2 = 32 și Sn_2O_4 = 44, ne putem aștepta la un volum de 38 (d = 7,2) pentru In_2O_3, deoarece ultimul oxid din toate punctele de vedere se află la mijlocul dintre primele doua. Un lucru trebuie remarcat că pentru densitățile oxizilor, ca corpuri în cea mai mare parte pulverulente, se observă adesea diferențe mari în realitate, în funcție de gradul de cristalizare și, în general, de modificare fizică și uneori chimică. Deci, SiO_2 are, după cum vom afla mai târziu, o densitate de 2,6 sau 2,2.

Fără a intra în alte detalii, datorită conciziei lucrării, remarcăm dincolo de cele spuse că conceptul de volume specifice și distanțe atomice * ** a făcut obiectul unui număr destul de mare de studii, dar acestea au făcut până acum a condus la doar câteva generalizări; pe unele dintre ele le voi enumera pe scurt aici *♦.

1) Compușii similari și izomorfi între ei au adesea volume de particule similare.

2) Alți compuși cu proprietăți similare reprezintă volume de particule care cresc cu greutatea particulelor.

3) Când, în timpul conexiunii, se produce compresia în stare de vapori, apoi în stare solidă sau lichidă, compresia se observă într-un număr mare de cazuri, adică suma volumelor corpurilor active este mai mare decât volumul a corpurilor care apar sau apar.

4) În descompunere, se întâmplă opusul a ceea ce se întâmplă în conjuncții.

5) În timpul substituției (când volumele în stare de vapori nu se modifică), de obicei apare o modificare nesemnificativă a volumelor, adică suma volumelor corpurilor active este aproape egală cu suma volumelor corpurilor produse.

* Presupunând că atomii sunt distribuiți în spațiu destul de uniform, obținem că distanțele atomilor sunt legate ca rădăcini cubice ale unor volume specifice. Atracția sau coeziunea atomilor trebuie considerată proporțională cu un anumit grad al masei lor și invers proporțională cu un anumit grad de distanță. Toate aceste concepte, însă, sunt complicate de conceptul de particule.

** Detalii despre partea istorică și critică sunt date în eseul meu „Volume specifice”, publicat (partea I) în Jurnalul de minerit pentru 1856. O parte din concluziile mele ulterioare sunt plasate în rapoartele Academiei pentru „: 1858, o parte nu este publicată.

6) Prin urmare, este imposibil să se judece volumul componentelor după volumul compusului, dar este posibil prin produsul de substituție.

7) Înlocuirea hidrogenului H2 cu Na2 de sodiu și bariu Ba, la fel ca înlocuirea SO4 cu Gl2, aproape că nu modifică volumul, iar prin înlocuirea Na - K volumul crește, prin înlocuirea H2 - Li2 , Cu, Mg, volumul scade.

8) Volumele în stare solidă și lichidă Kopp se compară în mod nerezonabil și fără niciun motiv la așa-numitele temperaturi corespunzătoare, adică cele la care presiunea vaporilor este aceeași. Compararea volumelor la temperaturi obișnuite este suficientă pentru a găsi validitatea în raport cu volumele*.

[859] 9) Persot, Schroder, Lovig, Playfre și Jules, Baudrimont, Eimbrodt și mulți alții după ei au căutat în zadar un raport multiplu în volumele specifice de corpuri solide și lichide, crezând că legile lui Gay-Lussac, care sunt valabile pentru gaze, sunt aplicabile corpurilor solide și lichide. Aici trebuie de așteptat legi mult mai complexe decât pentru gaze și vapori.

10) Validitatea a ceea ce s-a spus în cele de mai sus este deosebit de clară în compararea volumelor corpurilor polimerice Al și A™. Volumele particulelor lor în vapori sunt egale, iar în stare solidă și lichidă sunt aproape = n : m, ceea ce este evident din apropierea greutății specifice a corpurilor polimerice. Dar, de obicei, cel mai complex polimer este mai dens decât cel mai simplu. Astfel, în seria XaH2a omologii inferiori sunt mai ușori decât cei superiori**.

11) Nu puteți crede că suma volumelor elementelor este egală cu volumul lor

* Aici vorbim de mari, ca să spunem așa, legi generale; pentru a obține legi particulare, detaliate, va fi necesar să facem modificări [859] a căror natură ne este acum necunoscută. Legea egalității volumelor de particule de vapori și gaze nu este, de asemenea, exactă în detalii; va trebui modificat în timp util, ca în legile Gay-Lussac, Dalton, Mariotte, Dulong și Petit și altele; cu toate acestea aceste legi sunt drepte. Asemenea legi generale trebuie considerate limite la care tind să se apropie legile adevărate, sunt primii termeni ai șirurilor algebrice ale căror părți rămase (și deci sumele sau legile în sine) sunt necunoscute. Depinde de faptul că influența diferitelor cauze care determină fenomenul este foarte inegală. Unele cauze au o influență predominantă, altele sunt implicate în determinarea fenomenului, dar influența lor este mică.

** Volumul specific al acestor omologi al dependenței de n la 0° este foarte strâns exprimat prin formula 29,0 + 15,3, de exemplu, amilena C_6H_{10}, n = 5, volumul este calculat ca 105,5 și prin observare la 0° , greutatea specifică = 0,665 , volum 105,3; pentru octilenă $C_8H_в$ n=8, volum calculat și observat=151,4. Dacă volumul specific ar fi independent de compresie, dar numai de compoziție (după cum sugerează Kopp), atunci expresia ar fi mai simplă = n. a, unde a este o constantă. În esență, expresia volumului este, desigur, și mai complicată: = $a+nb+n^2c+ \ldots$

conexiuni *, deoarece la conectare se observă adesea compresia (vezi mai sus), uneori atât de semnificativă încât volumul conexiunii este mai mic decât volumul unuia dintre elemente. Știm deja că oxizii metalelor ușoare, precum Mg, au un volum mai mic decât metalele, în timp ce oxidul apos de Mg este deja mult mai mare, ceea ce explică constanța celor dintâi și fragilitatea celui din urmă. Acest lucru poate fi dovedit prin faptul că bariul are un volum (37) mai mare decât hidroxidul său puternic (gravitate specifică 4,5, volum 30), ca la alcalii reale. Volumele de săruri de magneziu și calciu ** sunt mai mari decât volumul metalului, cu excepția uneia fluorură de calciu, ale cărei proprietăți speciale justifică acest lucru suficient. Pentru metalele grele, volumul compusului este întotdeauna mai mare decât volumul metalului; în plus, pentru compuși precum AgJ (d=5,7) și HgJ_2 (d=6,2, volume de compuși: 41 și 73), volumul compusului este mai mare decât suma volumelor constituenților. Astfel, suma volumelor Ag+ J = 36, iar volumul AgJ=41. Acest lucru iese deosebit de clar când se compară suma volumelor K+ J=71 cu volumul KJ, care este egal cu 54, deoarece densitatea = 3,06. După aceea, desigur, nici măcar nu se poate gândi să judeci volumul compușilor direct după volumul componentelor. Cu toate acestea, în formarea compușilor analogi, volumele se schimbă adesea în mod analog și, prin urmare, adesea diferența de volume (modul, vezi capitolul X) a compușilor corespunzători a două elemente (vezi 7) rămâne constantă.

[860] 12) Cu asemenea tipuri de combinații de corpuri solide și lichide între ele, cum ar fi soluții, aliaje, amestecuri izomorfe și combinații

similare chimice slabe sau aproape mecanice, suma volumelor corpurilor care acționează este constant foarte apropiată. la volumul substanței care apare, dar aici volumul este mai mare, atunci este mai mic decât cel inițial, ceea ce este în concordanță cu acele caracteristici care sunt observate cu astfel de compuși, așa cum am considerat cu soluțiile.

Este evident că densitatea este determinată de forțele inerente atomilor și particulelor, de temperatură și structură și, prin urmare, mecanica parțială trebuie să extragă multe dintre construcțiile sale din informații despre volume. În general, studiul proprietăților fizice ale compușilor chimici ar trebui să ocupe în cele din urmă un loc important în rândurile cunoștințelor fizice și chimice și, prin urmare, consider încă o dată că nu este de prisos să subliniez acest domeniu de cunoaștere ca unul care promite multe lucruri noi și, prin urmare, merită o atenție deosebită a forțelor științifice tinere. Până acum, o colecție de informații despre proprietățile corpurilor, de exemplu, despre densitățile lor în legătură cu compoziția, nu poate fi încă considerată nici atât de completă, nici suficientă.

* Kopp și colab. permit acest lucru mai ales când se aplică compușilor de carbon. Aceasta este dezvoltată în Chimie organică, p. 56 (ediția a 2-a).

** Greutatea specifică a compușilor de magneziu este mai mare decât a acelorași compuși de calciu, ca și pentru metale. Relația este din nou aceeași ca cea dintre Na și K.

sistematic, astfel încât să nu fie posibil mí să dea rezultate interesante și noi la prima începere a lucrării, dacă colectarea datelor va fi îndreptată spre soluționarea multor probleme prezentate.

Concluzii Pentru a judeca asemănarea și diferența dintre elemente, cele mai importante caracteristici sunt cele măsurabile precum forma cristalului, densitatea, greutatea atomică și formele compușilor.

Compușii de compoziție similară (ținând cont de apa de cristalizare) formați din elemente cu proprietăți similare au adesea forme cristaline similare. Acesta este un izomorfism.

În plus, compușii izomorfi pot fi izolați într-un singur cristal, formând fie anumiți compuși (de exemplu, $MgCa(CO_3)_2$ între dolomiți), fie amestecuri izomorfe în diferite proporții, așa cum se observă adesea în natură și se obțin artificial.

Judecând după izomorfismul RSO_47H_2O, sau RCO_3, sau $RK_2(SO_4)_26H_2O$, unde R=Mg, Zn, Mn, Fe etc., multe metale sunt foarte asemănătoare cu magneziul. Greutatea atomică a aluminiului a fost determinată din izomorfismul fierului și alaunului de alumină.

Asemănarea formelor apare, totuși, uneori fără aceeași compoziție atomică. Acesta este un homeomorfism.

Cu o anumită modificare a compoziției, de exemplu, atunci când un element este înlocuit cu altul, apare adesea o anumită schimbare în parte a formei cristaline și conservarea altor părți. Acestea sunt paramorfismul, hemimorfismul, morfotropia.

Există puține forme de bază în care atomii se combină pentru a forma particule. Cel mai important 8: RX”, unde n variază de la 1 la 8. Formele oxizilor sunt:

R2O, RO, R2O3, RO2, R2O5, RO3, R2O7, RO4.

Primele două forme sunt bazice, ultimele sunt acide, R2O3 și RO2 sunt intermediare.

Un element care formează cel mai mare oxid R2OW poate da și cei mai mici, iar compușii volatili cu hidrogen dau doar elemente care formează oxizi mai mari de la RO2 la R2O7.

Pe măsură ce capacitatea de a se combina cu mai mult oxigen crește într-un element, capacitatea de a se combina cu hidrogenul scade.

Există patru forme de hidrogen cu un atom de elemente:

RH4, RH3, RH2 și RH.

Hidrații normali conțin la fel de mult hidrogen cât compușii hidrogen RH” ai aceluiași element, iar în ei cantitatea de oxigen crește până la cel mult 4 atomi: RIPO4.

Aranjand elementele in functie de greutatea lor atomica, se observa ca proprietatile se repeta.

Legea periodică: proprietățile corpurilor simple și complexe sunt într-o dependență periodică de mărimea greutății atomice a elementelor de intrare.

Aceasta este baza sistemului periodic de elemente, care corespunde analogiilor, formelor de compuși și proprietăților corpurilor simple și complexe. Face posibilă corectarea greutăților atomice ale elementelor puțin studiate (indiu, ceriu, uraniu), prezicerea existenței și proprietăților elementelor încă nedescoperite (galiu = ekaaluminiu), etc.

Prin împărțirea greutății chimice (a unui atom, a particulei) la densitate se obțin volumele specifice sau volumele corpurilor care acționează chimic.

Corpurile simple energetice precum metalele alcaline ușoare și halogenurile, dintre toate corpurile simple, au cel mai mare volum specific al unui atom în stare solidă sau lichidă, iar corpurile simple greu de acționat precum Pt, Au, Ag au cel mai mic, ceea ce dă motive să ne gândim la permeabilitatea la lumină a primului și dificil — al doilea pentru atomii străini.

Acest lucru este confirmat de faptul că metalele alcaline ușoare, formând oxizi, dau un volum mai mic decât cel al metalului. Cu alte elemente, adăugarea de oxigen și alte elemente crește întotdeauna volumul.

Doctrina formelor cristaline, volumelor specifice și relația dintre proprietăți cu greutatea atomică ar trebui să formeze baza mecanicii parțiale (moleculare) și, prin urmare, aceste domenii de cunoaștere necesită acumularea sistematică suplimentară de date factuale și cercetări teoretice.

(„Fundamentals of Chemistry”, ed. 3, partea 2, St. Petersburg, 1877, pp. 829-861)

3q

{DECOPERIREA GALIUULUI. DESPRE ELEMENTELE PĂMÂNTULUI RARE ȘI GRUPA VIII)

Din 31 de capitole

Galiu, indiu, taliu, cerit și metale gadolinite

[925] Conform sistemului periodic de elemente (vezi / tabel, în prefață și capitolul XXVII), în fiecare grupă de elemente care dau compuși de acest [926] tip superior RXW, elemente de par

și rânduri impare. Așadar, în grupa a 2-a, am văzut Be, Ca, Sr, Ba între cele pare și Mg, Zn, Cd, Hg între cele impare. În mod similar, în grupa a 3-a, în care aparțin borul și aluminiul, ar trebui să ne așteptăm la analogii lor, care dau oxidului R_2O_3, compuși de tip RX_3, atât între par, cât și între impar. Aluminiul urmează magneziului în al treilea rând și, prin urmare, analogii săi cei mai apropiați ar trebui să aibă proprietăți și greutăți atomice apropiate de cele ale Zn, Cd și Hg. Astfel de metale din grupa III sunt galiu, altele și taliul. Toate trei sunt atât de rare în natură încât doar tehnicile delicate ale investigațiilor spectrale au putut să le descopere. Acest lucru arată deja că sunt oarecum volatile, așa cum ar trebui să fie de așteptat de la cei mai apropiați vecini, astfel de volatile Zn, Cd și Hg. Ca și ei, în In, Ga și Tl, proprietățile metalelor grele, descompunerea compușilor etc., cresc odată cu creșterea greutății atomice.

Pentru zincul, care are o greutate atomică de 65, este de așteptat un element cu o greutate atomică de aproximativ 68 în grupa III. Acesta va fi în grupa Al și, prin urmare, dă compușii R_2O_3, RCl_3, $R_2(SO_4)_3$, alaun etc. compuși asemănători aluminei. Oxidul său ar trebui redus mai ușor la metal decât alumină, la fel cum ZnO este mai ușor redus la MgO. Oxidul R_2O_3 ar trebui să aibă proprietăți slabe, dar distincte, mai clare decât cele ale aluminei. Metalul redus din oxid trebuie să aibă un volum atomic mai mare decât cel al Zn, deoarece în al 5-lea rând, mergând de la Zn la Br, volumul crește. Și deoarece Zn are volum = 9,3, As = 13,2, atunci pentru metalul nostru ar trebui să ne așteptăm la un volum apropiat de 11,5. Acest lucru se poate observa și din faptul că volumul Al = 10,5, In - 15,5, iar metalul nostru din grupa III este plasat între Al și In. Dacă volumul = 11,5, atunci cu o greutate atomică de aproximativ 68, densitatea va fi aproape de 5,9. Volatilitatea mai mare a Zn decât a Mg dă dreptul de a crede că metalul dorit va fi mai volatil decât Al și, prin urmare, s-ar putea spera să-l descopere prin studii spectrale.

Astfel de proprietăți au fost indicate de mine pentru un analog al aluminiului în 1871 și anterior l-am numit (vezi capitolul 27) ekaaluminiu. În 1875, Lecoq de Boisbaudran, care a lucrat mult la studii spectrale, în amestecul de zinc din Pirinei

(de la Pierrefonds) a găsit un nou metal. El a recunoscut particularitatea și diferența acestuia față de zinc, cadmiu, indiu și alți sateliți ai zincului cu ajutorul unor studii spectroscopice (vezi capitolul 24) și a obținut separat doar câteva fracțiuni de miligram. A fost separat de zinc prin hidrogen sulfurat, deoarece precipită din soluție înainte de zinc. Mai mult, sa indicat doar că sarea baritică carbonică precipită oxidul din săruri (alumina, după cum este cunoscut, precipită de asemenea). Lecoq de Boisbaudran a numit metalul descoperit galiu. Deoarece ekaaluminiul ar fi trebuit să se aștepte la aceleași proprietăți ca cele observate cu galiu, am indicat imediat acest lucru în notele Academiei de Științe din Paris. Toate observațiile ulterioare ale lui Lecoq de Bou abodran au confirmat acest lucru. Începutul a fost că imediat după aceea a primit alaun de taliu, iar cea mai convingătoare dovadă a fost faptul că densitatea galiului s-a constatat mai întâi a fi diferită de cea teoretică de mai sus și, prin urmare, atunci când metalul a fost purificat cu grijă de sodiu (care servit ca agent reducător), s-a dovedit a fi doar = 5,9, așa cum ar fi trebuit de așteptat pentru un analog al aluminiului - ekaaluminiu sau galiu. Acest lucru a confirmat generalitatea și aplicabilitatea sistemului periodic de elemente. Ar trebui să remarc că înainte de el nu aveam cum să cunoaștem proprietățile și să prezicem existența unor elemente nedescoperite.

Rămân multe de făcut pentru galiu. Nici măcar echivalentul său (în compusul de clorură 39% din metal ar trebui să aștepte, echivalentul ar trebui să fie aproape de 22,5) nu a fost niciodată determinat și, prin urmare, nu există o certitudine în multe dintre proprietățile sale.

Mult mai bine studiat este acel element al grupului de aluminiu* care urmează Cd. Acesta este indiu In. . . Dând oxidului de indiu formula In_2O_3 (In = 113), toate proprietățile sale au devenit la rând, așa cum se arată în cap. 27...

[931] Galiul, indiul și taliul aparțin seriei impare și, atât în grupele II cât și III, elementele seriei pare, corespunzătoare grupului II Ca, Sr, Ba, trebuie să aștepte. Aceste elemente din oxizii R_2O_3 ar trebui să fie baze mai ascuțite decât alumina, la fel cum Ca, Sr, Ba dau baze mai energice,

decât magneziul. Aceste elemente sunt ytriu și erbiu, care se află în mineralul suedez gadolinit și, prin urmare, sunt numite gadolinite. Aceasta include, de asemenea, lantanul care se află între cele două de mai sus, care însoțește alte două metale, ceriu și didimiu, în ceritul mineral și, prin urmare, aparține metalelor cerite. Aceste metale dau oxizi R_2O_3. Anterior li s-a dat formula RO, folosirea {aceleașii} sistem periodic le-a obligat să fie considerate elemente din grupele III și IV, ceea ce a fost confirmat de determinarea capacității termice a metalelor. Rare în natură, greu de separat și de purificat unele de altele, aceste metale, în ciuda numeroaselor studii deja făcute, nu pot fi considerate încă suficient de cunoscute (în special didimiul). . .

[936] Concluzii, Galiul corespunde și lui Al, așa cum Zn corespunde magneziului, deoarece proprietățile sale se dovedesc a fi identice cu proprietățile ekaaluminiului prevăzute conform legii periodice.

Ga, In, Tl din grupa III ocupă același loc cu Zn, Gd, Hg din grupa II. Ele dau R_2O_3, RX_3, baze de energie scăzută.

Taliul dă, pe lângă oxidul T12O3 și TIX3, și mai mult oxidul energetic T12O și, în consecință, TIX.

Galiul și indiul însoțesc zincul și au fost descoperite prin mijloace spectrale. . .

Din capitolul 35

Analogi de fosfor: arsen, antimoniu și bismut, vanadiu, niobiu și tantal

[1079] Apartenența la grupa V determină forma de oxidare a R_2O_3, R_2O_5 și dezvoltarea unui caracter acid superior. Apartenența la seria pare determină pentru metalele numite absența RH_3 volatil, cu atât mai bazică decât în seria impară, natura oxizilor unei compoziții date și, în general, dezvoltarea acelor proprietăți pe care le cunoaștem deja în Ti. , Zr etc. *.

* Consider că este necesar să remarc că nu am încredere în plasarea didimiului în grupa a V-a, chiar cred că este mai probabil să fie plasat

Din capitolul 40

Fier

[1234] Judecând după mărimea greutății atomice și formele oxizilor superiori, conceptul unui număr de elemente care conțin 7 grupe este ușor și direct întocmit. Astfel, de exemplu, este seria tipică Li, Be, B, C, N, O, F sau a treia serie Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl. Conceptul de 7 grupe se obține cu ușurință, deoarece acestea corespund la 7 forme comune de oxizi (Ch. 27) de la R2O la R2O7. Poziția grupei a VIII-a este cu totul specială și se bazează pe faptul că în fiecare grupă trebuie să se distingă, așa cum am văzut în întreaga prezentare anterioară și dezvoltate în capitolul 27, elementele de rânduri pare și impare. O serie de elemente pare, începând cu un element puternic alcalin (K, Rb, Cs), împreună cu o serie de numere impar[1235] care se termină cu un halogen (Cl, Br, J) care urmează, formează o perioadă (sau, mai multe tocmai, o perioadă mare), proprietăţile ale căror membri se repetă în alte perioade similare. Între elementele rândului par și elementele rândului impar care le urmează se plasează elemente din grupa a VIII-a. Prin urmare, la mijlocul fiecărei perioade există elemente din grupa a VIII-a. Ne-am întâlnit în prezentarea anterioară cu elementele I (cap. 23, 24), II (cap. 26, 28), III (cap. 29, 30, 31), IV (cap. 32, 33), V (cap. 32, 33), V (cap. 32, 33). 34, 35) și VI (cap. 36-39). Cunoaștem deja elementele grupului VP-a din seriile impare - acestea sunt halogenuri (cap. 20-22), deoarece dau cel mai mare oxid R2O7 și compusul hidrogen RH, după cum urmează pentru elementele acestui grup. Și printre elementele mai de bază ale grupului VP-th, care nu dau RH, dar au proprietăți metalice, este cunoscut doar manganul, care în toate privințele este trecerea de la cromul familiar (grupul VI) la fier (grupul VIII) și, prin urmare, Să-l descriem împreună cu alți analogi ai fierului, care este cel mai comun reprezentant al grupului VIII din natură.

IV-10, iar dacă Di este plasat în V-8 în tabelul Tabelului periodic al elementelor atașat prefaței, este doar de dragul de a nu-l separa de La și Ce în rândul al 8-lea.

Întrucât conceptele esențiale referitoare la întregul sistem de elemente sunt expuse în capitolul 27, iar detaliile referitoare la grupul VIII vor deveni clare odată cu cunoașterea reprezentanților săi,

acum evit o prezentare specială a naturii complexe inerente reprezentanților săi. Voi nota doar următoarele. Compunând trecerea de la elementele grupului VII de rânduri pare la elementele grupului I de cele impare, elementele grupului VIII dau oxizi de forme inferioare succesive. Deci (vezi tabelul din prefață), Fe=56 dă cea mai înaltă formă de FeX_6, și anume FeO_3, Co și Ni = 59 dau o formă nu mai mare decât RX_4, de exemplu, CoO_2, Cu=63 oferă cea mai înaltă formă de CuX_2 , de exemplu, CuO, $CuCl_2$, iar cea mai mică forma sa CuX, de exemplu, Cu_2O, CuCl, este în același timp o formă caracteristică elementelor din primul grup. Deci, în multe alte moduri, grupa VIII [constituie trecerea de la metalele din seria pare la metalele din primele grupuri de seria impare.

(„Fundamentals of Chemistry", ed. 3, St. Petersburg, part 2, 1877, pp. 925-927, 931, 936, 1079, 1234-1235).

R

FRAGMENTE DIN EDIȚIA A PATRA A „Fundamentals of Chemistry" flSSí-1SS2 ee.)

1 g

{CU PRIVIRE LA NOUA CONFIRMARE A LEGII PERIODICE ȘI PRIVIND INDECOMPOSIBILITATEA ELEMENTELOR CHIMICE}

Din Prefață

[V] Acest eseu este destinat să familiarizeze cititorii nu numai cu observațiile, experimentele și legile chimiei, nu numai cu unele dintre aplicațiile sale în industria rurală și industrială, ci și cu opiniile chimice asupra esenței neschimbate a unei substanțe în schimbare. . . Desemnând această lucrare pentru cei care intră în știință, mi-am amintit întotdeauna nevoia urgentă de a clarifica precaritatea gândirii neîngrădite, vidul și lipsa de sens a unei simple contemplații a naturii și farmecul și puterea de a înțelege infinitul în forme și fenomene particulare, când gândirea, ghidată și limitată de observație și experiență, încearcă să conecteze fragmentarul, cunoscut anterior și modern, cu un principiu, lege, sistem, ipoteză și teorie comune. . .

[VII] În 1880, Nilson, la Uppsala, pe scandiu a justificat proprietățile prezise ale ekaborului în același mod. Aproape în același timp, Carnelly, la Manchester, a subliniat corespondența cu sistemul meu a unor astfel de proprietăți magnetice și diamagnetice ale corpurilor simple, care nu au fost deloc în minte la stabilirea sistemului și, pentru prima dată, par să nu aibă nimic de-a face. cu calitățile chimice ale elementelor care au servit ca bază a sistemului. . .

Din capitolul 2

Primele legi ale chimiei. Despre eternitatea materiei, a corpurilor simple și a energiei chimice

[53] {Notă}. Filosofii antici au acceptat fie unul, fie mai multe tipuri de materie primară. Acest lucru se reflectă în timpul nostru în efortul constant de a reduce numărul de corpuri simple, de exemplu, pentru a demonstra că bromul conține clor sau că clorul conține oxigen. Multe moduri au încercat experimental și speculativ pentru a realiza acest lucru. Toate eforturile de până acum au fost zadarnice, iar încrederea că materia primară nu este atât de omogenă pe cât și-ar dori mintea în impulsul său inițial de generalizare rapidă se întărește de la an la an.Unitatea legilor, uniformitatea metodelor. a naturii folosit pentru a forma corpuri simple — înlocuiește indicația dorită a unității materialului corpurilor simple cu atâtea. În orice caz, încă nu există nicio dovadă faptică sau speculativă a complexității unor astfel de corpuri simple, cum ar fi, de exemplu, fierul, oxigenul, azotul etc.®

[56] {Dintr-o notă}. Soret, Nilsop, Marignac și alții au descoperit în ultimii ani o serie de metale noi împreună cu gadolinitul, tantalitul și alte metale, dar citirile lor uneori nu converg și nu diferă ca rezistență; din acest motiv mi-a fost imposibil să includ în tabel următoarele elemente: itterbiu, tuliu, holmiu, terbiu, samariu, decipiu. philippius, norvegia, devian c DR-o _____

Din 22 de capitole

Analogi de clor: fluor, brom, iod

[519] Strict vorbind, și rămânând pe același temei metafizic, nu se poate nega cu desăvârșire posibilitatea descompunerii fluorului, clorului etc., este permis să ne gândim că poate vor avea timp să le descompună, poate că reprezintă doar o grupare neobişnuit de puternică . Deci, dacă ar fi cunoscute doar metale sinerogene MCN, hidrogen sinerogen HCN, acid sinerogen HCNO etc. și nici cazuri de formare a acestor compuși din substanțe carbonice și azotate, nici cazuri de degradare a acestora și nici un sinerogen nu rămâne, ci azot. iar cărbunele sunt, atunci am considera synorode ca fiind un simplu corp. Cota de sinerogen CN este de 26, fluor 19, clor 35,5 - toate cotele sunt mari, poate conțin cote de alte elemente mai ușoare H, C, N, O sau altele. Toate acestea sunt într-o oarecare măsură de imaginat, poate. Dar nu tot ce este posibil este adevărat și multe, chiar probabile, se dovedesc a fi departe de adevăr, iar acum nu există niciun motiv pentru a afirma existența altor corpuri simple în fluor, clor etc.

în timp ce pentru synerod există încredere deplină în complexitatea compoziției. Mai mult, așa cum vom afla în prezentarea următoare, informațiile despre greutatea atomului și proprietățile multor corpuri simple [520] nu oferă acum niciun drept de a asuma complexitatea unor corpuri elementare binecunoscute și, prin urmare, lipsite de orice suport experimental, ideea complexității corpurilor simple trebuie încă considerată inutilă.), Visător și lipsit de soliditate. Secolele trecute au lăsat în noi obiceiul unor astfel de gânduri fără temei și, prin urmare, chiar și acum trebuie să ne confruntăm adesea cu astfel de idei. De regulă, ei cer dovezi cu privire la ideea de indecompunere a elementelor chimice, care sunt acum recunoscute, dar dovezile ar trebui date numai celor care afirmă descoperirea, deoarece toate succesele chimiei, toată puterea totalitate, sunt legate de ipoteza elementarității corpurilor simple acum recunoscute, a masei vaste de informații obținute și, desigur, nu numai cu un stoc de considerații metafizice, ci și cu un număr mare de noi, încă necunoscute. date experimentale, se poate decide să intre într-o luptă cu opinia afirmată acum despre indecomposabilitatea corpurilor simple. În analele științei sunt repetate încercări de a demonstra complexitatea clorului etc. Este remarcabil că au trecut câteva luni, după cum s-au convins, până acum, de fiecare dată, cercetătorii înșiși, fie în imperfecțiunea observațiilor care le-au servit drept suport sau în inexactitatea premiselor pe care s-au bazat. Într-un cuvânt, astăzi nu există niciun motiv să credem că elementele Kh'ymiK recunoscute în prezent sunt complexe, deși această idee poate fi admisă și deși există temeiuri metafizice pentru recunoașterea ei.

Din capitolul 27

Asemănarea elementelor și sistemul lor

(Izomorfism. Forme ale compusului. Legea periodică. Volume specifice)

1684] 8) Întrucât proprietățile fizice ar trebui să fie, în esență, Dela, în funcție de compoziția corpului și de calitatea elementelor care îl formează * atunci pentru ele, precum și pentru proprietățile chimice, trebuie să aștepte dependența. asupra greutății atomilor elementelor de intrare și, prin urmare, și din distribuția lor periodică. Dovada acestui lucru o vom întâlni de multe ori în prezentarea următoare, iar acum nu vom face decât să subliniem dependența proprietăților magnetice ale corpurilor simple de locul pe care îl ocupă în perioada, descoperită de Carnelly în 1879.

sistem. Carnelli a arătat că corpurile simple de serie pare (începând cu Li, K, Rb, Cs) sunt magnetice (paramagnetice), de exemplu, conform definiției lui Faraday și colab., magnetice: Row 2: G, N , O. Row 4: K, Ti, Cr, Mn, Fe, Go, Ni.

Rândul 6: Rh, Pd. Rândul 8: Se. Rândul 10: Os, Ir, Pt.

Corpurile simple de rânduri impare, din câte se știe până acum din experiență, sunt diamagnetice:

Rândul 1: N. Rândul 3: Na, Si, P, S, Cl.

Rândul 5: Cu, Zn, As, Se, Br. Rândul 7: Ag, Cd, Sn, Sb, J.

Rândul 11: Au, Hg, Tl, Pb, Bi.

În acest exemplu, este din nou evident că aceleași forțe și relații care guvernează proprietățile chimice ale materiei guvernează și proprietățile pur fizice ale substanțelor.

("Fundamentals of Chemistry", ed. 4, part 7, St. Petersburg, 1881, pp. V-VII, XI-XII, XIV, 53, 56, 519-520; part 2, 1882, p. 684)

2g

{DIVULGAREA SCANDIUMULUI. DESPRE ELEMENTELE PĂMÂNTULUI RARE)

Din 31 de capitole

Galiu, indiu, taliu, cerit și metale gadolinite

... [745] Dar există și aici o particularitate, care nu se găsește în grupa a 11-a. Acolo, odată cu creșterea greutății atomice a Mg, Zn, Cd, Hg, fuzibilitatea crește, cel mai greu metal - mercurul - este chiar un lichid. Aici e diferit . Și pentru a înțelege acest lucru, este suficient să acordați atenție elementelor altor grupuri de rânduri impare, de exemplu, grupului V, unde P, As, Sb sau VI, unde S, Se, Te și, de asemenea, VP, unde cunoaștem Cl, Br, J. Toate, cu greutatea atomică în creștere, sunt fuzibile *. osul scade, membrii seriilor superioare - corpuri simple de greutate atomica mare - se topesc mai greu decat cei mai usori. Reprezentant

serii chiar ale grupului III, Al, Ga, In, Tl, făcând trecerea de la grupa II la următoarele, reprezintă, parcă, un fenomen intermediar. Aici, cel mai fuzibil este metalul mijlociu - Ga *, topindu-se din căldura mâinii; indiul și taliul, ca să nu mai vorbim de aluminiu, se topesc la temperaturi mult mai ridicate ^

[Chѣъ\{Notă}. Mai târziu s-a găsit și mai mult galiu în zgomotul de la Bensberg, dar totuși, chiar și aici este extrem de mic, nu mai mult de 16 până la 30 g. într-un milion de grame sau într-o tonă. Phipson în 1881 a subliniat existența în zinc a unui nou metal actiniu, al cărui compus cu sulf se înnegrește la lumina puternică a soarelui și devine

din nou alb în întuneric. Oxidul său este solubil în NH_3 și insolubil în NaHO. Nu ar fi e-silicon (cap. 27)?^

© · · -[746] Spectrul galiului este caracterizat printr-o linie strălucitoare, violetă, având o lungime de undă = 417 milionimi de milimetru. Metalul este izolat dintr-o soluție ce conține un amestec de multe metale în blendă, pe baza a ceea ce este precipitat de carbonatul de sodiu în primele porțiuni, dă sare sulfat, care se descompune ușor la fiert într-o sare bazică, ușor solubilă în apă; iar apoi pe baza a ceea ce este eliberat din solutii de curentul galvanic sub forma unui metal. Se topește la +30° și topitul rămâne lichid pentru o lungă perioadă de timp. Se oxidează greu, cu HC1 și KNO eliberează hidrogen, dă ușor, ca baze slabe (cum ar fi alumina și oxidul de indiu), săruri bazice, hidrat solubil într-o soluție de potasiu caustic și puțin (ca alumina) în amoniac caustic.

... [750] Nilson și Kleve, studiind metalele gadolinite în 1879, au descoperit că acestea conțin un element special, siacdiu, care corespunde perfect în ceea ce privește greutatea atomică Sc = 44 și în toate proprietățile metalului ecabor prezis în prealabil pe baza sistemului periodic, ale cărui calități au fost determinate prin luarea în considerare a metalelor de cerită și gadolinit ca oxizi formatori R_2O_3h al căror loc în sistemul de elemente, între bor și ytriu, nu a putut fi determinat decât prin ipoteza pentru oxidul de ytriu de aceeași formă, R_2O_3, ca si pentru anhidrida borica si alumina.

În jurnalul Societății Ruse de Chimie pentru 1871, la pp. 45 și 46, și în Annalen Supplementband, VIII, p. 198 de Liebig, am prezis multe proprietăți chimice și fizice ale ecaborului pe baza legii periodice. Deci, de exemplu, greutatea atomică ar trebui să fie aproape de 44, iar Nilson în Be-

* Același grup h* IV, unde Sn este mai fuzibil decât Si și Pb.

richte der Deutschen Ghemischen Gesellschaft, 1880, p. 1441, dă o medie de 4 determinări de greutate atomică de scandiu Sc = 44,03. S-a subliniat în continuare, de exemplu, pentru oxidul de ecabor, că ar forma o nuanță limpede, fără acid, dar totuși o bază slabă și ar da săruri incolore. Este exact ceea ce s-a găsit pentru oxidul de scandiu. Conform legii periodice, densitatea oxidului era de așteptat să fie aproape de 3,5, iar Nilson a găsit-o = 3,864. După ce au descris scandiul, Nilson și Cleve admit că interesul său deosebit constă tocmai în identitatea sa completă cu ekaborul prezis. Și această predicție corectă a proprietăților s-ar putea întâmpla tocmai prin asumarea acelei modificări a greutăților atomice ale elementelor de cerită și gadolinită, care a fost unul dintre primele puncte în aplicarea tabelului periodic al elementelor la stocul actual al chimiei. În primele mele articole, și anume în Buletinele din Sankt Petersburg. Academy, vol. VIII (1870), în Lie-hig's Annal en {VIII supplementary} volum {p.} 168 şi altele, am insistat mai ales asupra necesităţii

schimbării greutăţilor atomice Ce, La, Di acceptate până atunci, W. Cleve, Goglund, Gillebrandt și Norton*, chiar și Rammelsberg, ® și după ce toți au acceptat acum modificarea propusă, mi-au confirmat[751] determinarea capacității termice a ceriului și au furnizat noi dovezi în favoarea modificărilor propuse ale greutăților atomice. . . .®

[753]. . . determinând greutatea oxidului și a sării sulfatului anhidru, ei află echivalentul {cu} apă. Dau cele mai sigure numere în acest sens: oxid de beriliu ** 25,1 (Nilson și Peterson); oxid de scandiu 45,35 (Nilson); oxid de ytriu *** 75,7 (Kleve); protoxid de azot, adică cel mai scăzut grad de oxidare a ceriului, conform diverșilor cercetători (Bunsen, Biorig și alții), de la 108 la 111; cea mai mare stare de oxidare a ceriului este de la 85 la 87; oxid de lantan®, conform lui Goltemann, Hermann,

* Din clorura de ceriu amestecata cu clorura de potasiu si amoniac, Wöhler a obtinut ceriu metalic sub actiunea sodiului. Acesta din urmă are aspectul unui metal gri, cu o nuanță intermediară între fier și plumb. Acest metal este moale, ca plumbul, greutatea sa specifică la 12° este de 5,5; la încălzire, se oxidează, iar sub formă de pulbere se aprinde chiar și cu o încălzire ușoară. Descompune apa doar la punctul de fierbere - și chiar și atunci foarte slab, dar eliberează foarte ușor hidrogenul din acizi, în timp ce acidul azotic puternic îi dă oxidul maro. Prin descompunerea sărurilor de ceriu cu un curent galvanic, Hillebrandt a obținut un metal mult mai permanent și mai dens. Greutate specifică 6.6. Probabil, Wehler mai avea Na în aliaj.

** Determinarea echivalentului său s-a făcut în sens invers - prin calcinarea sării sulfat, deoarece se descompune ușor.

*** În 1872 am făcut o singură determinare a echivalentului = 74,6. Apropierea de adevăr arată capacitatea de curățare ușoară a ytriului.

Cleve şi colab., 108 până la 109; oxid de didimiu (în săruri cu cea mai scăzută stare de oxidare obișnuită) aproximativ 114 (Marignac, Cleve); același este echivalentul oxizilor de terbiu 114 (din samarskite, Delafontaine, 1878) și 115 (din gadolinit, Marignac); oxidul de erbiu la început (Bahr, Bunsen, Cleve), când scandiul, itterbiul și terbiul nu au fost izolate din el, a fost determinat cu echivalentul a aproximativ 129, iar acum Cleve îi dă un echivalent de aproximativ 127, Marignac 117,7 *; oxid de iterbiu 131,3 (Nilson); oxid de toriu de la 131 (Delafontaine) la 134 (Berzelius).® Evident, echivalenții multor oxizi[754] fără îndoială diferiți, cum ar fi, de exemplu, oxidul de ceriu (poate fi oxidat) și oxidul de lantan (incapabil de oxidare) sau oxidul de iterbiu (sare dublă sulfurica, ușor solubilă în K_2SO_4) și oxizii de toriu (sare dublă, insolubilă) sunt adesea foarte apropiați unul de celălalt, iar pentru oxizi, precum erbiul, definițiile sunt contradictorii, dar totuși definiția echivalentului, împreună cu indicarea altor proprietăți, este cea mai importantă dată pentru judecarea metalelor descrise. Dintre oxizii puțin studiați până acum,

izolați dintr-un amestec de oxizi de gadolinit și cerit, să îi amintim pe cei pe care Delafontaine din Chicago i-a extras din samarskite și euxinitag american, oxid de filippiu cu un echivalent de 89-100 fără spectru de absorbție și oxid de decipiu. cu un echivalent de - (întâi 106-122, iar acum - în 1880 aproximativ 130). Deși Delafontaine a atribuit la început un spectru de absorbție sărurilor de decipiu, acum (1881) el însuși neagă această proprietate a acestora. Și întrucât decipiul nu are semne ascuțite și sarea sa sulfatată dublă este insolubilă într-o soluție de K_2SO_4, τα se poate crede că decipiul conține un amestec în care există mult toriu, în timp ce filippiul, care dă o sare dublă solubilă, poate fie un amestec care conține Be, Yb. O îndoială similară cu privire la puritatea și independența completă este ridicată de cei doi oxizi, ale căror săruri duble sunt ușor solubile într-o soluție de K_2SO_4 și care au fost desemnați anterior (1880) de Marignac prin Wau și Yβ; în primul dintre ele, echivalentul ajunge la 120, în cel de-al doilea, care dă săruri gălbui și un spectru clar de absorbție (la fel ca în samariul lui Lecoq de Boisbeau-dran?), echivalentul este 115,6. Cu astfel de echivalenți de oxizi mari și solubilitatea scăzută a sării duble, prezența toriului poate fi suspectată aici.

Cunoscând echivalentul oxidului față de apă, este ușor să găsim echivalentul metalului cu hidrogen, dacă presupunem că se formează întotdeauna săruri medii ** RX”,

* Caracterizat prin solubilitatea sării formice. Dar aici, ca și în cazul sărurilor duble, Marignac a subliniat tremurarea datelor. Deci, sarea de erbiu necesită dizolvare în 1 oră (la agitare) 69 de părți de apă pe parte de sare, iar după o zi doar 56 de părți de apă. Sare de didim într-o zi - 700 de apă, în 10 zile - 320 de apă, iar prin evaporare se poate ajunge la o soluție care conține doar 70 de părți de apă. Nu există aproape nicio transformare izomeră aici, similară cu cea observată pentru oxidul de toriu sau pentru sarea lui Glauber.

* * Această presupunere este întotdeauna făcută de cercetătorii metalului descris

merită să scădem 16 (o cotă de oxigen) din echivalentul de oxid și să împărțiți restul la 2. Numărul rezultat, înmulțit cu un număr întreg de mg, va da greutatea atomică. Întreaga întrebare se rezumă la determinarea valorii acestui p.

Pentru un ceriu, definiția este simplă în sine, deoarece dă doi oxizi și în ei echivalenții cu hidrogenul sunt: în cea mai scăzută stare de oxidare 47 \u003d 1/2 (110-16) și în cel mai mare oxid 35,25 \u003d - 16), iar aceste numere sunt

între ele ca 4: 3 și, prin urmare, dacă oxidul de ceriu este exprimat prin formula Ce_2O_8 și oxidul Ce_2O_4 sau CeO_2, atunci ceriul ar trebui să primească o greutate atomică de 3 47 \u003d 4 35,25 \u003d \u003d 141.

Cu o astfel de greutate atomică , corespunde distribuției periodice a elementelor și devine în grupa IV în al 8-lea rând, urmând Cs = 133, dând GsX, Ba=137, dând BaX2, iar lantanul La=138, dacă compușilor săi li se dă formula LaX3, că este, luați pentru [755] n=3. O astfel de greutate atomică a ceriului, indicată lui prin compoziția a doi oxizi și sistemul periodic, a fost apoi justificată prin determinarea capacității sale termice, făcută de mine în 1870 și apoi de Gillebrant. Acesta din urmă a obținut, în plus, prin descompunerea sărurilor prin curent galvanic, lantanul metalic și didimiul și a constatat că capacitățile lor termice sunt apropiate de ceriu și de 0,04 și, prin urmare, este corect să le atribuim o greutate atomică apropiată de ceriu, așa cum este. realizat în elementele de tabel plasate la începutul cărții.. Atunci, când La, Ge, Di și-au găsit locul în sistemul de elemente, când s-au găsit între elemente de rânduri pare, ar fi trebuit să se aștepte ca cei asemănători lor. ar fi, de asemenea, plasate în rânduri pare lângă Ge , La, Di, la fel ca în rândurile impare Ga, In sunt situate lângă Zn și Cd, care sunt însoțite, sau ca metale de platină Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, însoțindu-se unul pe celălalt, stau împreună unul lângă altul în sistemul periodic de elemente. Și această așteptare este justificată asupra metalelor gadolinite bine studiate. Cunoscut de mult

pescuit Se presupune că sărurile conțin RXM și oxizii lor R2OM. Între timp, sunt posibile săruri care sunt de obicei considerate bazice, adică care conțin oxigen, de exemplu, ROX. Exemplul de uraniu și oxid de crom este instructiv. Îi vom întâlni în capitolul 39. Sărurile de uraniu conțin UO2X2. Multă vreme, oxidul de uraniu UO2 a fost considerat un metal și conține oxigen. Printre metalele cerită și gadolinită, un astfel de caz este posibil și chiar probabil. Astfel, un analog de mangan cu o greutate atomică de aproximativ 100 va da, desigur, RO2 și poate da săruri ROX2, al căror echivalent de oxid va fi 132. În plus, judecând după exemplul oxidului de crom, cazurile de aici se poate aștepta izomerie. Există chiar dovezi istorice pentru acest lucru. Între sateliții ceriului, Bar a descoperit un nou metal, vaziul, cu un oxid insolubil în acizi. La investigarea ulterioară a aceluiași Bar, acest oxid s-a dovedit a fi identic cu oxidul de toriu, doar într-o modificare specială, similară cu metatina sau acidul metatitanic (cap. 33). În acel loc al tabelului periodic, care este ocupat de cerite și gadolinite, se pot aștepta multe cazuri similare de săruri bazice și izomeri.

cea mai retrasă și retrasă zonă a peisajului rural, așa cum se vede mai sus; are un α-oxid echivalent cu apa = 75,7. Definițiile anterioare, și cele făcute chiar de mine, spun în acest sens același lucru ca și ultimele investigații ale lui Kleve. Prin urmare, echivalentul de ytriu la hidrogen este VgPbD--16) = 29,8, iar echivalentul atomic este = n · 29,8. Este imposibil să luăm în considerare n=1 și chiar n=2<, deoarece, în primul rând, în grupele I și II, unde există metale care dau RX și RX2f, nu există loc pentru un metal similar cu o greutate atomică de aproximativ 30. sau 60, și în al doilea rând, pentru că în

aceste grupe și forme de oxidare, bazele sunt mai energetice dacă greutatea lor atomică nu este mică, ca în Li, Be. Dacă luăm n = 3, adică dăm compoziția YX8 compușilor de ytriu, și dăm ytriului o greutate atomică Y = 3 29,8 = 89, atunci găsește imediat un loc corespunzător în grupa III, după Rb = 85, Sr = 87 și, în plus, lângă La=138, adică lângă metale cerite. Studiile lui Kleve și ale studenților săi despre sărurile duble ale ytriului și ceritelor sunt în concordanță cu această poziție a ytriului și cu această formulă a oxidului său, mai ales că compoziția sărurilor chiar sulfatice R2(SO4)38H2O este aceeași pentru majoritatea ceritei și gadolinitelor. metale. La începutul anilor '70, când s-au stabilit astfel formulele compușilor YX3, DiX3, LaX3, CeX3 și CeX4, se știa cu încredere că un alt metal, numit erbiu, era amestecat cu ytriu, dând săruri roz și un spectru de absorbție, cu un echivalentul oxidului cu apa este de aproximativ 130, prin urmare, atribuind compozitia R2Q3 oxidului sau, greutatea atomica era de aproximativ 165. I s-a parut posibil atunci sa acorde locul III-10 in sistem, crezand ca greutatea atomica a acestuia ajunge pana la 172-175. Dar în 1878, Marignac, investigând oxidul de erbiu, separat de oxidul de ytriu prin descompunerea sării de nitrat, a descoperit că oxidul de erbiu însuși, transformat într-o sare de azot roz și din nou descompus cu grijă prin încălzire, se descompune într-un oxid de erbiu real puternic roz, dând în săruri un spectru clar de absorbție, pe oxidul de terbiu galben și pe un spectru incolor, fără absorbție, oxid nou, pe care l-a numit oxid de iterbiu Yb. În anul următor, când Nilson și Kleve din Uppsala au pus în lucru cantități fără precedent până acum (mai mult de _25 de kilograme) de minerale rare scandinave gadolinit și euxenit, au arătat că oxidul de iterbiu al lui Marignakov se descompune în sine. Prin supunerea sării de azot la multe descompunere fracționată, Nilson și Kleve au reușit să izoleze doi oxizi metalici incolori independenți: iterbiul, a cărui sare dublă este ușor solubilă în K2SO4 și sarea de azot. greu de descompus și noul scandiu metalic Sc, în care sarea Sc2(SO4)33K2SO4 este insolubilă într-o soluție de K2SO4, iar sarea de azot se descompune foarte ușor. Acest nou metal a fost stabilit foarte ferm prin studiul lui Nilson și s-a dovedit a avea acea greutate atomică mică Sc = 44, care ar fi trebuit să aparțină lui Ekabor din grupa III, rândul 4. Oxidul de scandiu este o bază mai slabă decât Y2O3 (acidul său azotic se descompune ușor), la fel cum CaO este o bază mai puțin energetică decât SrO. Sarea sernoscandinică în stare cristalină are compoziția Sc2(SO4)36H2O. Scandiul diferă de Y, Be, Er, Yb în insolubilitate

sare dublă, iar din Ce, La, Di, Th - un mic echivalent de oxid. Sărurile de scandiu, ca toate elementele grupei III Y, La, Yb, nu dau un spectru de absorbție. De interes deosebit, așa cum am menționat mai sus, scandiul a primit din identitatea sa cu ekaborul prezis. Pentru itterbiul său însoțitor, există un loc în sistemul de elemente care ar putea fi atribuit anterior erbiului *, în grupa III, adică, dând lui Yb o greutate atomică de 3 -1 / 2 (131,3-16) = 173. Astfel, toate metalele gadolinite bine examinate: Sc, Y și Yb și-au găsit un loc în sistemul periodic lângă metalele cerite, care sunt similare în multe privințe.

Rămân precum erbiul, care se distinge prin spectrul său de absorbție, culoarea roz a sărurilor și terbiul, care dă un oxid galben, poate filippium, decipium, tuliu (Cleve), etc., care, desigur, sunt încă încă. necunoscute sub orice formă pură și după purificarea și determinarea oxidabilității și a valorilor echivalente ale acestora, își vor găsi locuri în rânduri egale apropiate de locul ocupat de metalele gadolinite și cerite deja studiate. Nici chiar locul didimiului, precum și purificarea lui, nu pot fi considerate încă definitiv stabilite. Mi se pare probabil ca multe dintre metalele gadolinite si cerite, in special cele greu de studiat si separat, sufera o oxidare asemanatoare cu ceriul Ce_2O_3 si CeO_2 si didimiu, pentru care, probabil, pe langa forma obisnuita a oxidului Di_2O_3 , există DiO_2 și Di_2O_5, iar acesta din urmă, probabil cu proprietăți acide slabe **. În prezent, cel mai mare interes este concentrat într-un studiu bun, care încă lipsește, al unor metale cerite precum Di, Er, Tb, care dau spectre de absorbție și oxizi și săruri colorate, și mai ales în studiul formelor lor de oxidare superioară. Se poate crede că unele dintre aceste elemente vor ocupa libere de locurile rămase în tabelul periodic, de exemplu. urmând didimiul VI-8 și VII, cu o greutate atomică de aproximativ 146. Pot da, ca și Cr și Mn, oxizii inferiori sunt bazici, în timp ce cei superiori sunt acizi și toți sunt colorați. În grupa VII, în al 6-lea rând, nu există un analog al manganului, a cărui greutate atomică va fi de aproximativ 100. Dacă între gadolinitele colorate și

* Sarea de azot Yb_2O_3 se descompune mai greu decât Th, mai ușor decât Di, Y, Tb, greu de separat de erbiu (s-au obținut doar 20 g de Yb_2O_3 fără erbiu din 7000 g) și ușor de separat de scandiu.

** Mi se pare că un ajutor foarte important pentru a face față metalelor luate în considerare ar trebui să fie studiul stărilor inferioare de oxidare ale Niobiului și Tantalului, evident strâns legate de metalele cerite și gadolinite existente în natură și în sistem. de elemente. De asemenea, ar fi util, după părerea mea, să se obțină, dacă este posibil, cel mai scăzut grad de oxidare și, de asemenea, să se studieze sărurile bazice de toriu și zirconiu $ZrOX_2$ etc., mai ales că echivalentul de apă din acestea va fi diferit de apare de obicei, de exemplu, în $ZrOX_2$ va fi = 122.

Ceritele conțin analogi ai manganului, ei în cele mai înalte stări de oxidare RO_2, RO_3, R_2O_7 vor avea proprietăți de bază slabe și capacitate de oxidare.

Concluzii . . . [757] Scandiul Sc=44, care în 1879-1880 s-a dovedit a fi egal cu ekaborul prezis în 1871 de Tabelul Periodic, este conținut în mineralele gadolinite.

Zg

{DESPRE GREUTĂȚILE ATOMICE ALE PLATINULUI, IRIDIULUI ȘI OSMIULUI}

Din capitolul 3

Platina și sateliții săi. Paladiu, rodiu, ruteniu, iridiu și osmiu

[1083J] Toate cele de mai sus reunesc atât de clar elementele seriei de fier cu cele de platină, încât grupa a VIII-a capătă o naturalețe, care nu poate fi cerută decât cu o anumită originalitate sau individualitate în caracterul fiecărui element. De aceea trebuie să ne gândim că juxtapunerea dată în tabel corespunde însăși naturii materiei și, în consecință, trebuie să ne gândim că ponderea osmiului, în măsura în care este cunoscută în prezent, nu este suficient de definită . Acest lucru se deduce din faptul că ponderea de nichel este mai mare decât ponderea de fier și că paladiul corespunzător nichelului reprezintă într-adevăr o pondere mai mare decât ruteniul, care corespunde fierului sau manganului mai degrabă decât cobaltului și nichelului. Dar osmiul reprezintă, conform definițiilor cunoscute în prezent, o pondere mai mare (Os = 199) decât platina, în timp ce, judecând după raportul setat, ar trebui de așteptat o pondere mai mică pentru osmiu decât pentru platină, între timp, pentru platină, ponderea cotei. a fost determinată mai devreme în 197, iar mai jos · s-a dovedit a fi -195. Greutatea atomică a iridiului a fost luată înainte de = 197 (Berzelius), iar în 1878 Seibert a arătat că este egală cu 193, astfel că aici este evident necesară verificarea studiilor anterioare, dar pentru osmiu nu este încă. Pe baza acestui fapt, este probabil ca osmiul plătit, cu definiții mai precise, să se dovedească a fi mai mic decât este acceptat astăzi *.

(„Fundamentals of Chemistry”, ed., 4, part 2, St. Petersburg, 1882, pp. 745, 746, 750-751, 753-757, 1083).

* În tabelul anexat în prefață se folosește cota de osmiu, deja modificată pe baza acestor considerații, dar cu semn de întrebare.

s

FRAGMENTE DIN EDIȚIILE A V-A, A ȘASEA, A ȘAPTEA ȘI A OPTA ALE „Fundamentele chimiei”

(1889-1906)

Este

{OPEN GERMANY}

Din cea de-a cincea ediție a Fundamentelor chimiei

(mai 1889)

De la prefaţă la ediţia a V-a

... [VI] Era de dorit să arăt într-o expunere elementară a yimiei utilitatea tangibilă a aplicării legii periodice, care mi-a apărut în întregime în fața ei tocmai în 1869, când am scris această lucrare.

Însă la vremea aceea, convingerea individuală nu permitea să o pună atât de ferm pe cât se poate face acum, după lucrările multor chimiști, în special Roscoe, Lecoq de Boa-baudran, Nilsson, Brauner, Thorpe, Carnelli, Lauri, Winkler, etc., a justificat multe consecințe ale acestei legi, exprimate în primul rând în ediția I a Fundamentelor chimiei. Întrucât întreaga expunere a acestei cărți este supusă acestei legi și este exprimată schematic în tabele de elemente aranjate în serii, grupuri și perioade, astfel de tabele sunt plasate după această prefață.

În această a 5-a ediție, nu am schimbat o singură caracteristică esențială a lucrării inițiale, ci am adăugat la aceasta. . .

Din Introducere

[16] [27] În stadiul actual al cunoștințelor noastre, nici măcar nu este posibil să ne imaginăm posibilitatea unui mod în care diferite corpuri simple ar putea fi formate dintr-o singură materie primară. Cazul izomeriei și polimerizării corpurilor complexe,

desigur, arată posibilitatea formării de substanțe cu proprietăți diferite din aceleași elemente, dar toate modificările de acest fel sunt complet netezite sau distruse la o anumită creștere a temperaturii, după care toți izomerii și polimerii se transformă în aceleași substanțe. , modificându - le proprietăţile iniţiale . Tot ceea ce se știe, însă, arată că fierul sau alte corpuri simple, chiar și la o temperatură atât de ridicată ca cea a soarelui, se păstrează sub forma unor corpuri diverse care nu trec într-un singur corp comun. Admițând, cel puțin mental, o singură materie primară, este necesar să se inventeze o modalitate prin care aceasta va da diferite corpuri simple după distrugerea lor și motivul pentru care o singură materie a dat diferite corpuri simple. Dacă presupunem că această diferență apare numai la temperaturi mai scăzute, așa cum se observă la izomeri, atunci ar trebui să ne așteptăm, dacă nu la tranziția diferitelor corpuri simple într-unul special, cel mai durabil, atunci cel puțin la transformarea reciprocă a unora în altele. . Dar nimic de acest fel nu a fost încă observat, iar speranța alchimistă de a fabrica (pentru a folosi expresia lui Vertelo) corpuri simple nu are nicio bază faptică sau teoretică.

[28] Cea mai slabă latură a conceptului de corpuri simple este negativitatea trăsăturilor definitorii date de Lavoisier și de atunci dominând știința. Nu se descompun, nu trec unul în celălalt. Pe aceasta, trebuie remarcat că [17] corpurile simple constituie limita extremă a cunoștințelor noastre despre materie, iar în limitele extreme, cognoscibilul este întotdeauna greu de determinat din partea pozitivă. Dar totuși, dacă nu pentru toate corpurile simple, atunci pentru majoritatea dintre ele, care au proprietățile metalelor, există o serie de caracteristici generale pozitive (au un aspect și un luciu deosebit, conduc curentul galvanic fără a se descompune etc.) , care le

permit să le distingă dintr-o privire de toate celelalte tipuri de corpuri. Mai mult, pentru corpurile simple este cert (din datele analizei spectrale) ca sunt distribuite celor mai indepartate corpuri de lumina de noi si ca rezista, fara a se descompune, la cele mai ridicate temperaturi la care se poate ajunge.

Din capitolul al cincisprezecelea

Asemănarea elementelor și legea periodică θ

[448] Exemplele din capitolele precedente arată că suma informațiilor despre transformările chimice inerente corpurilor simple nu este suficientă pentru a judeca cu exactitate asemănarea elementelor[449] deoarece această asemănare poate fi multifață. . . .

[458] [7] Oxizii suboxidului din forma R40 sunt echivalenti cu compusul hidrogen R_2H. Paladiul, sodiul și potasiul dau compuși de hidrogen similari și este de remarcat faptul că aceste elemente sunt apropiate unele de altele în sistemul periodic și că în acele grupe în care se află compușii cu hidrogen R_2H, se formează și oxizi de cadran R40.

Nedorind să complic prezentarea, ating aici doar în termeni generali relația hidraților cu oxizi și a oxizilor între ei. Astfel, de exemplu, conceptul de ortoacizi și acizi normali va fi raportat la acizii fosforici și fosforici.

Întrucât în prezentarea următoare a legii periodice sunt tratați numai oxizii care dau săruri, consider că nu este inutil să mă opresc aici asupra următoarei indicații referitoare la peroxizi. Dintre peroxizii corespunzători peroxidului de hidrogen, se cunosc încă următoarele: și UO_4. Este probabil ca numărul de peroxizi să crească odată cu cercetările ulterioare. În cele cunoscute în prezent se vede o periodicitate, deoarece elementele (necunoscute pentru Li} din grupa I, dând R_2O, formează peroxizi, apoi elementele din grupa VI par să fie și ele deosebit de predispuse să formeze peroxizi.

[462] [10] Dacă {în formula lui B. N. Chicherin} n ar fi întotdeauna = 1, atunci la A = 462/3 volumul atomului ar fi = 0, iar la A = 23 Vz s-ar obține cel mai mare volum, în timp ce densitatea ar crește odată cu creșterea A. Pentru a explica atât modificarea în n, cât și raportul dintre greutățile atomice ale metalelor alcaline față de alte elemente, precum și atomicitatea în sine, Chicherin recurge la construcția atomilor din materie primară, consideră raportul dintre masa centrală și cea periferică și, ghidat de principii mecanice, multe proprietăți ale atomilor derivă din interacțiunea părților interne și periferice ale fiecărui atom. Această încercare prezintă multe aproximări interesante, dar nu poate fi analizată nici măcar pentru că nu este finalizată.Mai mult, recunoaște ipoteza adunării tuturor elementelor dintr-o substanță, iar o astfel de ipoteză nu are în prezent suport real sau speculativ. Mai mult, greutățile specifice ale

metalelor la o anumită temperatură servesc ca rezultat al tuturor considerațiilor (nu se știe care vor fi rapoartele de mai sus la alte temperaturi) și se modifică chiar și din cauza influențelor mecanice.

[463] [Și] Realizându-și părerile printr-o masă de compuși organici, Pelopidas se oprește mai ales asupra radicalilor corespunzători amoniului, de exemplu. ia metil amoniul N(CH3)H3 sau NCH6 din grupa I ca având proprietățile metalelor alcaline și dând un alcalin NH3CH3(OH), similar cu NaHO. În grupele II și ulterioare, prin îndepărtarea hidrogenului, se obțin reziduuri cu o atomicitate din ce în ce mai mare și un caracter mai puțin alcalin, iar în grupa VII, în final,

se dovedește a fi un sinerod CN, a cărui similitudine cu halogenii corespunzători grupului VII este bine cunoscută.

În raport cu acest paralelism remarcabil, trebuie remarcat în primul rând că în elemente, la trecerea la membrii vecini cu atomicitate mai mare, greutatea atomului crește, aici scade și, prin urmare, nu există niciun motiv să se vadă în cele observate. corespondența este un indiciu al complexității corpurilor elementare, ci mai degrabă ar trebui să vedem că variabilitatea periodică a corpurilor simple și complexe este supusă unei legi superioare, a cărei natură, și cu atât mai mult cauza, nu este încă mijlocul de acoperire. . După toate probabilitățile, se află în principiile de bază ale mecanicii interne a atomilor și particulelor. Și întrucât legea periodică trăiește în conștiința generală doar câțiva ani, nu este de mirare că mișcarea ulterioară a gândirii spre explicarea ei ar trebui să aștepte doar de la dezvoltarea ulterioară a informațiilor legate de acest subiect.

[466] [13] ... corectitudinea observată de ei {Shancourtois, Newlands și L. Meyer}, de altfel, necunoscută mie, poate fi considerată doar o pregătire pentru descoperirea legii. Astfel, înainte de Kirchhoff, au fost pregătite legile spectroscopiei; înainte de Mayer, Joule și Clausius, teoria mecanică a căldurii; chiar înainte de Lavoisier și Newton, descoperiri care le aparțin în esență. Acoperind lucrările mele modeste cu nume și exemple atât de grozave, vreau doar să mă feresc de acele critici pe care le-aș fi meritat dacă nu aș fi atins chestiunea istoriei apariției legii periodice, deoarece s-a scris mult. despre aceasta, după ce proprietățile galiului, scandiului și Germaniei au prezentat această lege ca un adevăr nou, permițând cuiva să vadă nevăzutul și să cunoască ceea ce este încă nerecunoscut.

[467] 7) . . . Natura funcției periodice a elementelor este determinată tocmai de faptul că niciun atom nu deține mai mult de 4 atomi de hidrogen și 2 atomi ai elementului mai mult de 8 atomi de oxigen. Aceasta definește opt grupuri de elemente.

8) . .. Deci proprietățile atomilor sunt determinate în principal de masa, greutatea lor. Doar aici există singularități în dependența

proprietăților de masă, această dependență este determinată de legea periodică. . .

[469] [19] Să adăugăm următoarele date, care nu sunt lipsite de interes pentru comparație: HC1 - (112°) (-102°), RbCl 710°, $SrCl_2$ 825°, CsCl 631°, $BaCl_2$ 860°. $SbCl_3$ 73° (223°), $TeCl_2$ 209° (327°), JCl 27°, $HgCl_2$ 276° (303°), $FeCl_3$ 306°, $NbCl_5$ 194° (240°), $TaCl_2$ 211° (242°), WC °. Punctele de topire ale bromului și iodului metalelor sunt fie mai mici, fie mai mari decât clorurile corespunzătoare.

în funcţie de greutatea atomică a elementului şi de numărul de atomi de halogen, după cum se poate observa din exemple: 1) KG1 734°, KBr 699°, KJ 634°; 2) AgCI 454°, AgBr 427°, AgJ 527°; 3) $PbGl_2$ 498° (900°), $PbBr_2$ 499° (861°), PbJ_2 383° (906°); 4) $SnCl_4$ sub -20° (114°), $SnBr_2$ 30° (201°), SnJ_4 146° (295°).

[471] ... în fiecare perioadă începând cu oxizi alcalini, bate. greutatea mai întâi crește, atinge cea mai mare valoare, apoi scade la trecerea la oxizii acizi, devenind din nou cea mai mică lângă halogenuri.

Din capitolul al șaisprezecelea

Zinc, cadmiu și mercur

[480] [12] În ceea ce privește greutatea atomică, mercurul urmează aurul în tabelul periodic, deoarece Gd urmează Ag sau Zn urmează Gu:

Ni=59,

Pd=106,

Pt=196,

Gu=63,

Ag=108,

Au=198,

Zn=65;

Gd=112;

Hg=200.

Ulterior, vom vedea asemănarea strânsă dintre Pt, Pd și Ni, precum și Au, Ag și Gu, iar acum vom arăta paralelismul acestor trei grupuri. Raportul dintre proprietățile fizice și chimice aici este într-adevăr uimitor de identic. Nichelul, paladiul și platina sunt foarte

refractare (fe, Ru, Os care stau în fața lor sunt și mai refractare). Cuprul, argintul și aurul se topesc mult mai ușor la căldură intensă decât precedentele trei metale, iar zincul, cadmiul și mercurul se topesc și mai ușor. Nichelul, paladiul și platina sunt foarte puțin volatile, cuprul, argintul și aurul sunt mai volatile, iar zincul, cadmiul și mercurul sunt printre cele mai volatile metale. Zincul [481] se oxidează mai ușor decât Cu, dar este mai greu de redus, la fel și Hg față de Au. Aceste rapoarte pentru Gd și Ag sunt medii în grupurile respective. Apropierile de acest fel sunt consecințe directe ale acelor relații care constituie esența legii periodice.

[488] [27] Consider că este oportun să atrag atenția aici asupra deficienței sistemului periodic (cap. 15) a elementului (ecacadmiu), care este intermediar între cadmiu și mercur. Dar din moment ce nu se cunoaște niciun element în seria a 9-a, este posibil ca întreaga serie să fie formată din elemente incapabile de existență. Cu toate acestea, până când acest lucru este demonstrat în vreun fel, se poate concluziona că proprietățile ecacadmiului vor fi intermediare între Gd și Hg.^

. . .Actiniul lui Finson (1881) se numără printre metalele indicate, dar încă nerecuperate complet în mod sigur, care însoțesc zincul. A observat asta

unele grade de zinc dau un precipitat alb de sulfură de zinc, înnegrindu-se la lumină și apoi decolorându-se din nou pe întuneric. Oxidul său, asemănător în multe privințe cu oxidul de cadmiu, este insolubil în alcali și dă un metal sulfurat alb, înnegrindu-se cu lumină. Din 1882, informații suplimentare despre această substanță, din câte știu, nu au apărut în tipărire.

Din capitolul al XVII-lea

Bor, aluminiu și metale similare din Grupa III

[512] [42] ... până în prezent, locul în sistemul elementelor unora (de exemplu, holmiu, tuliu, samariu și altele) nu a fost determinat, din cauza lipsei de încredere în proprietăți și puritate. Același lucru trebuie spus și despre rusia, un metal nou care însoțește toriu în monazit și a fost descoperit în 1889 de prof. Hruşciov.

[515] [43] ... de remarcat că dacă s-ar considera că toriul dă oxidul R_2O_3, atunci acesta ar avea o greutate atomică de 174 și atunci nu ar avea alt loc în sistemul de elemente decât cel ocupat de itterbiu.

Din capitolul al optsprezecelea

Siliciu și alte elemente din Grupa IV

[537]θ Imediat după siliciu este acel ecasilicon, sau germaniu Ge=72, ale cărui proprietăți puteau fi prezise (p. 465) conform legii periodice de mai devreme (1871), după cum a spus prof. K. Winkler (1886) la Freiberg (Saxonia) a descoperit acest element într-un minereu special de argint numit argirodit [29] Ag_6GeS_5. Redus cu ușurință (cu hidrogen și carbon) la incandescența oxidului și separat din soluții cu zinc, germaniul metalic s-a dovedit a fi alb-cenușiu, se cristalizează ușor (în octaedre), fragil, se topește (sub un strat de borax topit) la aproximativ [538] 900°, sp. greutate 5.469, ușor de oxidat; greutatea atomului său este de 72,3, capacitatea termică este de 0,076 [30], așa cum era de așteptat pentru acest element conform legii periodice. În consecință, dioxidul de germaniu GeO_2 este o pulbere albă cu sp. greutate 4.703; apa, în special apa clocotită, dizolvă acest dioxid (pentru 1 parte din GeO_2 247 părți apă la 20°,

95 părți la 100°), devenind clar acid. Cu alcalii, dă săruri solubile, în timp ce în acizi este ușor solubil [31]. Într-un curent de clor, metalul dă clorură de germaniu $GeCl_4$, fierbinte la 86°, sp. greutate (18 °) = 1,887, apa o descompune, formând un oxid. Toate aceste proprietăți [32] ale germaniului, arătându-și analogia cu siliciul și staniul, constituie cea mai excelentă dovadă a validității legii periodice [33]

Greutatea atomică a germapiumului este cu 44 mai mare decât greutatea atomică a siliciului, deoarece Br este mai mare decât C1, iar următorul analog este staniul (Sn = 118) este cu 46 mai mult decât Ge, adică aproape așa cum J este mai mare decât Br.

[29] La început (februarie 1886), lipsa materialului, absența unui spectru în flacăra arzătorului și solubilitatea multor compuși de germaniu au împiedicat cercetările lui Winkler, care, analizând argirodita în mod obișnuit, a obținut o constantă. pierdere de 7% și a fost astfel condusă la căutarea unui nou element. Prezența As și Sb în mineralele însoțitoare a făcut, de asemenea, dificilă separarea noului metal. După fuziunea cu S și Na_2CO_3, argiroditul dă o soluție de sulfură de metal, precipitând, cu un exces de HC1, sulfură de germaniu, solubilă în NĬI3 și apoi din HC1 precipitând sub formă de precipitat alb, care se dizolvă (sau se descompune) cu apă. . Compoziția argiroditei este $(Ag_2S)_3GeS_2$, conține 6,9% Ge conform analizei, formula necesită 8,2%, diferența se explică prin prezența Fe, Zn, Hg. Când este încălzit într-un curent de aer, se formează depozite de SO_2 și GeS_2. Sulfura de germaniu GeS_2 după oxidare cu acid azotic, uscare și calcinare părăsește oxidul GeO_2, care, atunci când este încălzit într-un curent de hidrogen, dă metalul.

[30] G. Kobb a determinat spectrul germaniului în scânteile electrice când

metalul a servit drept unul dintre electrozii pentru o spirală puternică Ruhmkorff. Lungimile de undă ale celor mai ascuțite linii: 602, 583, 518, 513, 481, 474. (

[31] Când Ge sau GeS_2 este încălzit într-un jet de HC1, se obține un lichid volatil, care fierbe la 72°, pe care Winkler îl consideră $GeCl_2$ sau $GeHCl_3$. Se descompune cu apă, formând o substanță albă, care, probabil, corespunde protoxidului de azot GeO hidrat și acționează ca un agent reducător puternic în soluția de acid clorhidric.

[32] Chiar și faptul că, în anumite condiții, germaniul dă o colorație albastră, asemănătoare cu ultramarinul, așa cum a arătat Winkler și așa cum ar fi de așteptat din analogia germaniului cu siliciul.

[33] Profesorul Winkler a exprimat (Jour. f. pract. Chemie, 1886, Bd. 34, pag. 182 și 183) semnificația legitimității periodice în descoperirea germaniului în următoarele cuvinte: }

25*

element nou nu este altceva decât ecasiliconul prognosticat de Mendelejejj acum cincisprezece ani».

„Pentru că nu poate exista o dovadă mai izbitoare a corectitudinii doctrinei periodicității elementelor decât cea pe care o include întruchiparea până acum ipotetică „ecasilicon” și, în adevăr, constituie mai mult decât simpla confirmare a unui formulat cu îndrăzneală. teorie, înseamnă o extindere eminentă a câmpului vizual chimic, un pas puternic în domeniul cunoașterii”.

(«Основы химии», изд. 5, СПб., 1889, стр. III, VI, 448, 449, 458, 462, 463. 466, 469, 471, 480, 471, 480, 5, 5, 8, 5, 8, 8, 8 38)

2s

{ОТКРЫТИЕ АРГОНА И ГЕЛИЯ}

Из шестого издания «Основ химии»

(februarie 1895 г.)

De la prefaţă la ediţia a VI-a

[VIII] Mecanica poate fi asemănată cu științele statului, chimia cu științele juridice și sociale. Fără o anumită lume individuală, o lume generală nu poate lua forma, iar aceasta din urmă ar fi un abstract sec dacă nu ar fi însuflețită de diversitatea reală a lumii individuale. Mecanica constituie baza clasică a filozofiei naturii, în timp ce chimia, ca știință relativ nouă, încă tânără, se străduiește deja și trebuie să introducă în viitor aspecte noi, vii, în filosofia naturii,

mai ales că numai pentru ea nu există un rest mort. în orice și nicăieri, peste tot domnește propria sa influență vie și determină inevitabil generalul. Dacă microscoapele și telescoapele își extind orizonturile și descoperă viața în imobilitate aparentă, atunci chimia, descoperirea și străduința de a înțelege viața lumii invizibile a atomilor și particulelor în ultimele lor limite de divizibilitate, introduce în mod clar noi sarcini importante în înțelegerea naturii. Și cred că rolul său, și acum deja semnificativ, va continua să crească din ce în ce mai mult, adică cred că în dezvoltarea sa ulterioară, ea, cu începuturile sale ciudate, ar trebui să ocupe un loc lângă mecanică - pentru o posibilă înțelegere. a secretelor naturii. Dar aici avem încă nevoie de propriii noștri Newton clarvăzători. Și nu vreau să mă îndoiesc că timpul lor este aproape.

S. Extrase din a șasea ediție a Fundamentelor chimiei

389

...[VIII] ultima ediție (a 5-a, 1889) a operei mele a fost tradusă în engleză [4] și germană [5] și a început să fie publicată[IX] în franceză [6]. Profund mișcat de comentariile simpatice ale oamenilor de știință englezi cu privire la conținutul cărții mele, le atribui mai ales legii periodicității, care stă la baza prezentării mele, în special a doua jumătate a cărții, unde o mare cantitate de date s-a acumulat, găsind o iluminare specială, uneori complet neașteptată din unghiul de vedere oferit de aceasta prin lege. . .

In aceea. În ediția a VI-a, nu am considerat necesar să schimb o singură trăsătură esențială a lucrării inițiale. . .

Din Introducere

[2] [2] Una dintre cele mai importante întrebări ale tuturor științelor naturale, lăsate moștenire de filozofii clasici, este dacă înțelegerea a tot ceea ce este vizibil poate fi redusă la mișcare? Participarea sa este peste tot, de la stelele „fixe” până la cele mai mici părți ale celor mai reci corpuri (Dewar în 1894 a arătat că multe substanțe răcite la -180 ° fluoresc mai puternic decât la temperatura obișnuită, adică suferă o mișcare care produce lumină). acum să fie considerate indubitabile direct din experimente și observații, dar nu rezultă din aceasta că totul poate fi clarificat printr-o singură mișcare, fie și numai pentru că suntem conștienți de mișcare doar prin recunoașterea materiei în mișcare. Dacă lumina și electricitatea sunt înțelese ca tipuri speciale de mișcare, atunci un eter special de lumină (lumea) este inevitabil recunoscut ca materie care transmite tipurile de mișcare numite.

[4] Traducere în limba engleză realizată de Kamensky, editată de A. S. Grecnaway, publicată de cunoscuta companie Longmans, Green and G°, sub titlul The Principies of Ghemistry de D. Merideleeff, 1891, în 2 volume (preț 36 șilingi).).

[5] Traducere germană realizată de L. Jawein și A. Thilo, publicată de cunoscuta firmă a lui K. Ricker, sub titlul Grundlagen der Chemie von D. Mendelejeff, 1891 (preț 24 de mărci).

[6] Traducerea în franceză a fost începută de domnul Askinazi din ediția a V-a în 1894 și îmi este cunoscută doar din dovezile trimise de editura Tignol din Paris.

[7] Ediția a V-a nu numai că este completată semnificativ, comparativ cu edițiile anterioare, dar este mai strictă decât în toate edițiile anterioare, sunt desenate începuturile sistemului periodic de elemente și distribuția prezentării în textul principal și note de subsol este introdus, unde sunt colectate detalii, fără de care este posibil

introducere inițială în chimie. Această a 5-a ediție s-a vândut mai devreme decât m-aș fi așteptat și, prin urmare, în loc să public numărul suplimentar promis în ea (cu privire la ultimele descoperiri chimice), a trebuit să procedez cu această nouă ediție a întregii lucrări.

Din capitolul al cincilea

azot și aer

[162] [4 bis] Lord Rayleigh, în 1894, determinând în aceeași minge greutatea unui volum de azot purificat cu grijă, a constatat că un gaz obținut din aer prin acțiunea cuprului incandescent (sau a fierului, sau prin îndepărtarea oxigenul prin oxid feros), se dovedește întotdeauna a fi x / 2oo mai greu decât azotul obținut din compușii săi, de exemplu, din protoxidul de azot sau protoxidul de azot descompus prin pulbere fierbinte de fier sau din sarea de amoniu a acidului azot. Pentru azotul din aer, s-a dovedit la 0 ° și la o presiune de 760,4 mm. greutate \u003d 2,310 g, iar pentru azotul obținut din compușii săi, -2,299 g. Această diferență de aproximativ o 200 nu a putut fi explicată prin lipsa purificării (sau imperfecțiunea definițiilor) și a servit [pentru descoperirea remarcabilă a unui amestec de gaz greu în aer, așa cum se discută în continuare în nota de subsol 16 bis.

[165] [16 bis] Printre constituenții lungi și bine-cunoscuti ai aerului de astăzi, datorită unui studiu remarcabil realizat în vara anului 1894 de către englezii Lord Rayleigh (Rayleigh) și W. Ramsay (W. Ramsay), ar trebui să se claseze. conținutul în aer, până la 1% din volum, greu (densitate aproximativ 19 dacă H = 1) gaz inactiv - ca azotul -, care a fost descoperit datorită observațiilor lui Rayleigh asupra densității azotului, așa cum este descris în nota de subsol 4 bis. Până acum, acest gaz a fost determinat împreună cu azotul, deoarece nu se combină cu hidrogenul în eudiometre, sau cu cuprul în metoda greutății pentru determinarea compoziției aerului și, prin urmare, rămâne împreună cu azotul. Este separat de azot pe baza faptului că magneziul absoarbe

azotul atunci când este încălzit, dar acest gaz rămâne neabsorbit și se dovedește a avea o densitate[166] de aproape o ori și jumătate mai mare decât azotul (nu este un polimer al azotului N3?). Acum se știe, de asemenea, că această componentă a aerului produce un spectru luminos care conține liniile albastre strălucitoare observate în spectrul azotului. Ce fel de gaz este, ce compoziție și proprietățile sale, în ce compuși intră și cum să-l numească - încă nu se știe nimic, deoarece tocmai descoperirea sa a fost făcută. Dacă la tipărirea acestei ediții a Fundamentelor de chimie apar informații noi, mai detaliate despre subiectul indicat (după august 1894), acestea vor fi plasate la sfârșitul cărții, înaintea indexului.

Din capitolul al treisprezecelea

Calip, rubidiu, cesiu și litiu Studii spectrale

[395] ... în studiile ușoare, s-a găsit o modalitate de a determina compoziția corpurilor cerești inaccesibile pentru noi și, în acest sens, s-au făcut deja multe de la Kirchhoff și în spectrul multor corpuri cerești, schimbări în curs de desfășurare. [34] și multe dintre trupurile simple, [396] cunoscute nouă cu certitudine pe pământ [35]. Din aceasta trebuie să se concluzioneze că în întregul univers corpurile simple sunt aceleași ca pe pământ și că într-un grad de căldură care este caracteristic soarelui, acele corpuri simple, pe care le recunoaștem ca elemente ale chimiei, nu au au fost încă distruse și schimbate. Temperatura ridicată, totuși, este una dintre acele condiții în care corpurile complexe se dezintegrează cel mai ușor și, prin urmare, dacă sodiul sau elementele similare ar fi corpuri complexe, atunci la căldura soarelui, acestea s-ar descompune, după toate probabilitățile, în părțile lor componente.

[34] Marele interes și amploarea definițiilor astrofizice referitoare la soare, comete, stele, nebuloase etc., face ca acest nou domeniu al științelor naturale să fie foarte important. . . [396] . . . Majoritatea stelelor dau un spectru clar de hidrogen, în nebuloasele stelare, în plus, spectrul obișnuit al azotului este vizibil. Din informații despre spectrele stelelor, Lockyer derivă sistemul lor, arătând că unele dintre stele se află într-o perioadă de creștere a temperaturii (formare sau adăugare), altele se răcesc. În general, în observațiile astrofizice ale spectrelor corpurilor cerești, este vizibil unul dintre cele mai interesante subiecte ale științelor naturale moderne.

[35] Despre soare și stele, este necesar să se recunoască existența unei mase de elemente cunoscute de chimie din studiile spectrale. Gyggens, Secchi, Lockyer și alții au furnizat mult material pentru aceasta. Un rezumat al informațiilor despre acest subiect este oferit de Prof. I. A. Kleiber în Zhurn. Societatea Rusă de Fizică și Chimie pentru 1885 (XVIII-146). Mai mult, ei recunosc un element special de geluri caracterizat printr-o linie (a cărei lungime de undă este de

587,5, aproximativ D), foarte clar vizibilă în proeminențe (protuberanțe) și pete ale soarelui, dar care nu aparține niciunui dintre elementele cunoscute și nu este reprodusă în forma unei linii negre inversate . O astfel de concluzie, poate, este adevărată, adică poate că va fi descoperit un corp simplu, care are un spectru de heliu, dar poate

se dovedește că linia de heliu aparține unuia dintre elementele cunoscute, deoarece odată cu modificarea temperaturii, presiunii și compușilor, spectrele se modifică în luminozitate și poziția liniilor vizibile. Deci, de exemplu, la sfârșitul spectrului de calciu, Lockyer a putut vedea doar linia 423 la temperaturi relativ scăzute, cu o creștere a temperaturii, 397 și 393 sunt vizibile, iar la o creștere și mai mare, linia 423 este complet invizibil.

[398] [37] . . Se poate spera că în decursul timpului studiile spectroscopice vor elucida anumite aspecte ale cerințelor teoretice (filosofice) ale chimiei. . . Hartley, Ciamician, comparând spectrele elementelor similare (ex: Cl_2, Br_2, J_2), a reușit să sesizeze anumite asemănări (omologie) în ele. . .

Din capitolul al cincisprezecelea

Asemănarea elementelor și legea periodică

. . .[439] [7] Elementele din grupa VI par a fi, de asemenea, deosebit de predispuse să formeze peroxizi R_2O_7, dar acum, după părerea mea, este încă prea devreme să începem generalizarea acestui subiect, nu numai pentru că aparține numărului de noi, putine (departe nu pentru toate elementele)-procesate, dar si mai ales pentru ca in multe cazuri se cunosc doar hidrati, de exemplu. $Mo_2H_2O_8$, și ei, probabil, sunt doar compuși ai peroxidului de hidrogen, de exemplu. $Mo_2H_2O_4=2MoO_3+H_2O_2$; Profesorul Chenet a arătat că H_2O_2 și BaO au capacitatea de a se combina atât între ele, cât și cu alți oxizi. Cu toate acestea, în tabelul general de mai jos (p. 456), care exprimă proprietățile periodice ale elementelor, am încercat să adun informații despre toți compușii peroxidici cunoscuți, a căror trăsătură caracteristică ar trebui considerată capacitatea în multe circumstanțe de a forma hidrogen. peroxid.

[445] [și bis] Adevărații peroxizi (vezi nr. 7) precum H_2O_2, BaO_2, S_2O_7 (cap. 20) nu pot fi miscibili cu adevărații oxizi de sare, chiar și cei care conțin mult oxigen (cum ar fi N_2O_5, CrO_3 și etc.), deși ambele se oxidează ușor. Diferența este vizibilă în proprietățile rădăcinii; oxizii asemănători sărurilor corespund apei, în timp ce peroxizii corespund în reacții și originea peroxidului de hidrogen. În diferența dintre Na_2O și Na_2O_2 (cap. 12) acest lucru este deja clar vizibil. Prin urmare, peroxizii trebuie să aștepte periodicitatea lor. Elementul R, care dă cea mai mare stare de oxidare R_2OM, poate da atât stări de oxidare inferioare R_2OW_W (unde m este evident mai mică decât n), cât

și peroxizi R2Ow+i, R2Ow+2 sau cu un conținut și mai mare de oxigen. Această regiune de oxizi, care abia recent (Vertelo, Piccini etc.)

au acordat atenția cuvenită, poate că va deschide, odată cu cercetările ulterioare, posibilitatea generalizării capacității elementelor de a da forme superioare complexe fragile de compuși, de exemplu, săruri duble, și aici, în opinia mea, ar trebui de așteptat noi descoperiri importante. in viitorul apropiat. În chimia modernă, însă, sărurile, oxizii clorhidric, compușii cu hidrogen și formele corespunzătoare ale altor compuși ai elementelor sunt încă sarcina cea mai importantă și foarte complexă a generalizărilor, pe care legea periodică o satisface în forma sa modernă, conducând din acea stare de aceasta, care a făcut posibilă prezicerea (vezi . în continuare) elemente necunoscute până acum (Ga, Sc și Ge), proprietățile lor și multe detalii referitoare la compușii lor. În timp ce acele îmbunătățiri ale sistemului periodic, care sunt propuse de prof. Flavitsky (Kazan), prof. Harperath (Cordoba în Republica Argentina), Ugo Alvisi (în Italia) și alții, nu vor da aceleași consecințe reale, consider că este posibil să nu mă opresc prea mult asupra lor.

Din capitolul al XVII-lea

Bor, aluminiu și metale similare din grupa III

[496] Galiul, indiul și taliul aparțin seriei impare, iar în grupa III ar trebui să aștepte elementele seriei pare, corespunzătoare lui Ca, Sr, Ba din grupa II. Aceste elemente din oxizii R2O3 ar trebui să fie baze mai ascuțite decât alumina, la fel cum Ca, Sr, Ba dau baze mai energice decât Mg, Zn, Cd. Astfel de elemente sunt ytriu și iterbiu, găsite în gadolinitul mineral suedez rar și, prin urmare, numite metale gadolinite. Aceasta include, de asemenea, lantanul care se află între cele două de mai sus, care însoțește alte două metale, ceriu și didimiu, în ceritul mineral și, prin urmare, aparține metalelor cerite. Toți și alți câțiva dintre sateliții lor dau principalul. oxizi de R2O3. Anterior, li s-a dat formula R(\, dar utilizarea sistemului periodic i-a făcut să le considere elemente din grupele III și IV, ceea ce a fost confirmat de determinarea capacității termice a metalelor [42], și mai ales de faptul că Nilson şi Kleveu

investigând metalele gadolinite în 1879, au descoperit că acestea conțin un element special foarte rar scandiu, care corespunde complet în ceea ce privește greutatea atomică Sc \u003d 44 și în toate proprietățile prezise în prealabil, pe baza sistemului periodic,

metalului ecabor. , ale căror calități au fost determinate, luând în considerare metalele cerite și gadolinite formând oxizi de R_2O_3 [43].

[497] Concizia eseului propus și marea raritate a elementelor menționate îmi dau dreptul să evit să le descriu, cu atât mai mult cu cât începuturile sistemului periodic fac posibilă prevederea multor proprietăți și aplicații practice ale acestora (sarea de oxalocerium este folosită în medicină, în tulpina[499] claudelia - oxid de didim, pentru iluminare folosesc amestecul incandescent de oxizi de lantan și metale asemănătoare acestuia, de exemplu, un astfel de amestec incandescent emite lumină albă strălucitoare) sunt foarte limitate deja din cauza marii lor rarităţi în natură şi a dificultăţii separării reciproce.

{Callouts}

[496] [42] Capacitatea termică a ceriului, determinată (1870) de mine și apoi confirmată de Gillbrandt, s-a dovedit a corespunde acelei modificări a greutății atomice a ceriului, conform căreia compoziția Ce_2O_3 și • CeO_2 ar trebui poate fi atribuită celor doi oxizi ai săi. Hillebrandt a obținut, în plus, prin descompunerea sărurilor cu curent galvanic, lantanul metalic și didimiul și a constatat că capacitățile lor termice sunt apropiate de ceriu și de 0,04 și, prin urmare, este corect să le atribuim o greutate atomică apropiată de ceriu, așa cum a fost. realizat pe baza legii periodice. Înainte de 1870, oxizilor de ytriu li se atribuia și formula RO. După ce am determinat din nou echivalentul oxidului de ytriu (în raport cu apa) și l-am găsit = 74,6, am considerat necesar să-i dau compoziția Y_2O_3, pe baza că atunci a primit locul corect în sistem. Dacă echivalentul oxidului în apă \u003d 74,6, atunci oxidul conține 58,6 metal la 16 oxigen, prin urmare, o parte în greutate de hidrogen este înlocuită cu 29,3 ytriu și dacă este considerat doi echivalent (oxid RO), atunci în greutate de atomul 58,6 ytriul nu își găsește loc în grupa II. Dacă, totuși, considerăm că este triechivalent, adică dăm formula R_2O_3 oxizilor și RX_3 sărurilor, atunci Y = 88 și apoi i s-a deschis un loc liber în grupa III, în Rândul 6, după Rb și Sr. Aceste modificări ale greutăților atomice ale metalelor cerite și gadolinite au fost apoi acceptate de Kleve și de alți cercetători, care dau acum compoziția R_2O_3 tuturor oxizilor nou descoperiți ai acestor metale. Dar tot locul

Sistemul de elemente ale unora (de exemplu, holmiu, tuliu, samariu etc.) nu a fost determinat, din cauza lipsei de încredere în proprietăți și puritate.

[43] Deci, de exemplu, în 1871 în jurnalul rus Fiziko-Khimich. Societatea (p. 45) și în Annalen Supplem a lui Liebig. VIII -198 pentru ecabor, am derivat, pe baza legii periodice [497], greutatea atomică 44, iar Nilson în 1880 pentru scandiu, care este ecabor, a găsit Sc = 44,03. Pentru oxidul de ecabor, ne-am aștepta să aibă oud. greutatea de aproximativ 3,5 și va fi o bază limpede, deși slabă, dând săruri

incolore. Acesta s-a dovedit a fi cazul oxidului de scandiu. După ce au descris scandiul, Nilson și Cleve admit că interesul său deosebit constă tocmai în identitatea sa completă cu ekabor-ul așteptat. Și această predicție corectă a proprietăților s-ar putea întâmpla tocmai prin asumarea acelei modificări a greutăților atomice ale elementelor de cerită și gadolinită, care a fost unul dintre primele puncte în aplicarea tabelului periodic al elementelor la stocul actual al chimiei. În primele mele articole, și anume în Buletinul din Sankt Petersburg. Academy, vol. VIII (1870), în Annalen lui Liebig (1. p., p. 168) și altele, am insistat mai ales asupra necesității schimbării greutăților atomice acceptate până acum Ce, La, Di, U. Cleve, Goglund, Hillebrant și Norton, și în special Brauner, și după ei toți au acceptat acum schimbarea propusă și au dat noi dovezi în favoarea modificărilor propuse în greutatea atomică. Deosebit de important a fost studiul compușilor cu fluor. În atribuirea ceriului la grupa IV, a fost necesar să se dea oxidului său superior compoziția CeO_2, compușilor săi compoziția CeX_4 și oxidului inferior Ce_2O_3 sau CeX_3. Brauner a obținut, respectiv, prima {sare} •CeF_4H_2O și sarea dublu cristalină 3KF2CeF42H2O, fără amestec de compuși de gradul inferior CeX_3, ceea ce se întâmplă de obicei cu majoritatea sărurilor corespunzătoare CeX_4. Din formulele date imediat și din tabelul elementelor, reiese clar că Ce și Di nu aparțin grupei III, care este acum descrisă, dar, de dragul comodității prezentării, le menționăm acum, deoarece toate cerite și metalele gadolinite au multe în comun. Rare în natură, în multe privințe asemănătoare, însoțindu-se mereu unul pe altul, greu de separat unul de celălalt și stând împreună în tabelul periodic al elementelor, aceste metale au căpătat interes datorită faptului că Marignac, Delafontaine, Soret au lucrat la studiul lor în 70. , Lecoq de Boisbaudran, Brauner, Cleve, Nilson, studenții lor din Uppsala și alții.

Ceritul și metalele gadolinite se găsesc în minerale rare de siliciu din Suedia, America, Ural și Baikal, cum ar fi cerita (în Suedia), gadolinitul și ortitul și chiar și mineralele mai rare formate din titan, acizi niobic și tantalic, precum norvegian și american. euxenit, samarskite din Ural, american și norvegian, precum și în câteva minerale fluor și fosfat. Dintre acestea din urmă, în Brazilia și Nord. Carolina, monazit care conține sare fosfat de ceriu $CePO_4$ (=$Ce_2O_3P_2O_5$) cu amestec de didimiu, toriu și lantan a fost găsită în cantități destul de semnificative.

(conform analizelor lui W. Edron, Shapleigh), iar acum au început să-l folosească pentru a obține acel amestec de oxizi de metale rare (în special ThO_2, Ce_2O_3, La_2O_3 etc.), care este folosit pentru incandescență într-un flacără de gaz de fumat pentru a obține lumină albă strălucitoare (conform propunerii lui Auer von Welsbach), deoarece experiența a arătat că în acest caz se consumă mai puțin gaz de iluminat pentru o anumită cantitate de lumină și o flacără neluminoasă (de exemplu, apă gaz) poate fi folosit pentru iluminat. Lipsa materialului inițial pentru cercetare, împreună cu complexitatea și

dificultatea separării oxizilor unii de alții, este motivul principal al studiului incomplet al compoziției compușilor acestor metale rare. Ceritul este cel mai accesibil dintre mineralele acestui gen. Pe lângă silice, conține mai mult de jumătate de oxid de ceriu, lantan (de la 4%) și didimiu. Descompunerea pulberii sale cu acid sulfuric puternic dă săruri de sulfat, care sunt toate solubile în apă. În mod similar, alte minerale menționate mai sus se descompun. O soluție de săruri se precipită cu acid oxalic liber, care dă săruri insolubile în apă și acizi slabi cu toți oxizii de cerit și gadolinit. Prin calcinarea sărurilor oxalice se obțin oxizii înșiși. Când este calcinat în aer, ceriul trece din oxidul său obișnuit Ce_2O_3 în oxidul superior CeO_2, care este o bază atât de slabă încât sărurile sale se descompun cu apă și sunt insolubile în acid azotic slab. Prin urmare, este întotdeauna posibilă îndepărtarea întregului oxid de ceriu prin multe calcinări și dizolvari. O împărțire ulterioară se bazează în principal pe șase metode utilizate de diferiți cercetători.

A) Tratați o soluție dintr-un amestec de săruri cu un exces de sare de sulfat de potasiu solidă. În acest caz, sărurile duble apar în genul $Ce_2(SO_4)_3 3K_2SO_4$. Metalele gadolinite, și anume, Y, Yb, Er, rămân apoi în soluție, adică sărurile lor duble sunt solubile într-o soluție de K_2SO_4, iar metalele cerite, și anume Ce, La, Di, precipită, adică dublu lor. sărurile sunt insolubile în soluție saturată de K_2SO_4. Această metodă obișnuită de fisiune însă, conform cercetărilor lui Marignac, se dovedește a fi atât de insuficientă încât o mulțime de Di și alte metale rămân în partea solubilă, care, fiind într-un amestec, se dizolvă, dar sunt insolubile separat. Deci, erbiul și terbiul sunt atât în soluție, cât și în precipitat. Cu toate acestea, subliniem că cele solubile includ: Be, Y, Er, Yb^, iar cele insolubile: Se, Ge, La, Di, Th. O sare insolubilă (în soluție. K_2SO_4) a scandiului are, de exemplu, compoziția $Sc_2(SO_4)_3 3K_2SO_4$.

B) Oxizii obținuți prin calcinarea sărurilor oxalice se dizolvă în acid azotic (sărurile de acid azotic ale ceritelor formează cu ușurință săruri duble cu metalele alcaline, iar unele, de exemplu, sarea de amoniac lantan, [498], cristalizează perfect, trebuie studiate și utilizate. pentru separare), soluția se evaporă până la uscare și topește reziduul. Orice săruri de nitrat sunt distruse la căldură. Sărurile de Al, Fe etc. foarte ușor. Sărurile de gadolinite și cerite sunt, de asemenea, ușoare (deși mai dificile decât cele de mai sus), dar în grade diferite și după

.suficienţă, astfel încât, aducând descompunerea la începutul ei, să se poată distruge numai sărurile unui metal, fără să se atingă de celelalte, sau să se lase pe acestea în stare de săruri bazice solubile. Această metodă, la fel ca cea anterioară și celelalte două, a trebuit să fie repetată de către cercetători de până la 70 de ori pentru a obține orice produs permanent care să nu schimbe proprietățile, adică unul în care părțile descompuse și necompuse să conțină același oxid. . Această metodă, indicată de Berlin, a fost

dezvoltată de Bunsen, iar în mâinile lui Marignac și Nilson a dat cele mai clare rezultate, în special pentru izolarea itterbiului și scandiului din metalele gadolinite.

C) O soluție de săruri este precipitată parțial (precipitare fracționată) de amoniac, adică este amestecată cu o cantitate de amoniac care nu este suficientă pentru a precipita întreaga cantitate de baze, ci doar o fracțiune a acestora. Astfel, dintr-un amestec de săruri Di și La, precipită mai întâi oxidul de didim hidrat. Prin repetarea dizolvării precipitatului și a precipitării fracționate, separarea poate fi realizată uneori, deși purificarea completă este cu greu posibilă.

D) Sărurile acidului formic, reprezentând un grad diferit de solubilitate (pentru La 420 părți de apă la 1 parte de sare; {pentru} Di - 221; Ce - 360; Y, Er sunt ușor solubile®), fac posibilă Separă unele metale gadolinite prin dizolvare fracțională și precipitare unele de altele, așa cum au subliniat Bunsen și Bahr, Cleve și alții.

E) Crews (1893) folosește precipitarea fracționată a soluțiilor alcoolice de cloruri metalice cu ajutorul unei soluții de amilen și separă astfel, de exemplu, erbiul, terbiul etc.

E) Pentru a separa oxidul de toriu ThO_2 (cap. 18, vn. 59) utilizați solubilitatea acestuia într-o soluție de sodă.

Cele mai bune metode de separare nu sunt cunoscute - metalele descrise sunt atât de asemănătoare între ele. Există, de asemenea, câteva moduri de a distinge și doar următoarele patru pot fi adăugate la cele de mai sus:

a) Capabilitati"} de a fi oxidat la cea mai mare stare de oxidare. Acest lucru este caracteristic în special pentru ceriu, care dă Ce_2O_3 și CeO_2 sau Ce_2O_4. Didim dă, de asemenea, o stare de oxidare, Di_2O_3 incolor, capabilă să formeze săruri (violet), iar cealaltă, după Brauner, Di_2O_5, maro închis, care nu dă săruri, din câte se știe, și acționând oxidativ (ca CeO_2), ca stările de oxidare superioare Te, Mn, Pb etc. Lantanul, ytriul și multe altele nu suferă o astfel de oxidare. Un amestec de stări superioare de oxidare este recunoscut prin calcinare într-un jet de hidrogen, iar oxizii superiori se reduc la cei inferiori, dar nu se modifică.

b) Majoritatea sărurilor metalelor de gadolinit și cerit sunt incolore, dar sărurile de didim și erbiu sunt roz, sărurile oxidului de ceriu superior CeX_4 sunt galbene, oxidul de terbiu superior este galben etc. Deci, mai întâi de la gadolinit

a primit ytriu, dând incolor, și erbiu, dând săruri roz. Apoi s-a dovedit că sărurile de erbiu ale cercetătorilor anteriori conțin o mulțime de săruri incolore de scandiu, itterbiu etc., astfel încât

colorarea este uneori determinată de prezența unui amestec mic, așa cum este cunoscut de mult timp în minerale și, prin urmare, această caracteristică nu poate fi considerată bună.

c) Sărurile de didim, samariu, holmiu etc., în formă solidă și în soluții, dau spectre de absorbție caracteristice, așa cum am menționat în capitolul 13, și care, desigur, este legat de culoarea sărurilor. Cel mai important lucru de remarcat aici este că metalele care nu oferă un spectru de absorbție, de exemplu. La, Y, Sc, Yb, pot fi obținute fără amestec de Di, Sm® etc., dând un spectru de absorbție, deoarece amestecul acestuia din urmă este ușor de recunoscut înaintea spectroscopului, dar amestecul primului cu al doilea. nu poate fi recunoscut și, prin urmare, purificarea primului este adusă la o măsură mai mare decât a doua. Remarcăm aici că sensibilitatea răspunsului spectral la didimiu este atât de mare încât, cu o lungime a stratului de soluție de 1/2 metru, conținutul poate fi determinat prin această metodă. 1 parte oxid de didimiu (sub formă de sare) și 40.000 părți apă. În acest fel, Kossa a determinat prezența didimiului (împreună cu Ce și La) în apatite, calcare, oase și cenușă de plante. Grupul principal de linii întunecate de didimiu corespunde lungimilor de undă de la 580 la 570 mils. mm; Crookes (Crookes) obișnuiau să distingă și să descopere metale rare, studiind spectrul acelei lumini fosforice pe care unele pământuri o emit în gol aproape complet atunci când descărcările electrice trec prin ea. Dar, aparent, aceste spectre sunt atât de puternic influențate de cele mai mici impurități ale altor oxizi? (de exemplu, Bi, Ur), că această metodă nu reușește să surprindă diferențele fundamentale ale oxizilor. Mai mult, spectrele obținute prin trecerea scânteilor din soluții sau pulberi de săruri sunt determinate și folosite pentru a distinge elementele, dar întrucât spectrele se modifică cu temperatura și elasticitatea (concentrația), această metodă nu poate fi considerată neîndoielnică.

d) Cea mai importantă trăsătură distinctivă a oxizilor metalici individuali este determinarea directă a echivalentului lor în raport cu apa, adică cantitatea în greutate de oxid care se combină (sub formă de apă) cu 80 de părți în greutate de SO_3 pentru a forma o sare medie. Pentru aceasta, oxidul se cântărește [499], se dizolvă în acid azotic, se adaugă acid sulfuric, se evaporă până la uscare într-o baie de apă și apoi la foc liber, suficient de puternic pentru a elimina excesul de acid sulfuric, dar nu atât de puternic. ca să descompună sarea (atunci sarea nu este complet solubilă în apă) determinând greutatea oxidului și a sării sulfatului anhidru, se află echivalentul oxidului. Dau cele mai sigure numere în acest sens: ^ oxid, scandiu 45,35 (Nilson), oxid de ytriu 75,7 (Kleve, {a} - conform definiției mele din 1871 - 74,6), oxid, adică cel mai scăzut grad de oxidare ceriu , conform diverșilor cercetători (Bunsen, Biorig etc.), de la 108 la 111, gradul cel mai înalt.

oxidarea ceriului de la 85 la 87; oxid de lantan, conform Brauner, 108; Nilson). , în al treilea oxid La, Ce, Di, Sm cu un echivalent de

aproximativ HO, în al patrulea oxid Er, Yb, Th cu un oxid echivalent de aproximativ 131. Diferența obișnuită de perioadă este aproape de 45. Prin urmare, dacă tuturor oxizilor li se da forma RaO_3, adică tripla greutatea echivalentului oxidului, se va obține o diferență de grupe apropiată de 90, care se va ridica la diferența periodică obișnuită de 45 pentru 2 unități de metal. Dacă oxizilor tuturor elementelor similare li se dă aceeași compoziție R_2O_3 (cum se recunoaște de obicei astăzi, fără baze suficiente), atunci se obțin următoarele greutăți atomice: Sc =44, Y=89, La=138, Ce=140, Di=144 (neodim 140, praseodim 144). Sm=150, Yb=173, de asemenea pentru terbiu 147, alfa-ittriu 157, holmiu 162, erbiu 166, tuliu 170, decipiu 171. Rețineți că aici pot exista cazuri de săruri bazice, care nu sunt luate în considerare. Dacă, de exemplu, un element cu o greutate atomică de 90 a dat oxidul RO_2 și sărurile lui ROX_2, atunci, numărându-l ca oxid R_2O_3, i s-ar da o greutate a atomului de 159.

Toate caracteristicile care disting multe elemente de gadolinit și cerit nu sunt bine stabilite în unele cazuri (de exemplu, pentru decipiu, tuliu, holmiu, neodim etc.). Dar acum Y, Sc, Ce și La trebuie considerate cele mai ferm stabilite. Pentru didimiu, de exemplu, există încă multe îndoieli până în ziua de azi.Descoperit în 1842 de Mosander, în urma lantanului, didimiul diferă de acesta prin spectrul său de absorbție și culoarea violet-roșu a sărurilor sale. Delafontaine (1878) a izolat samariul din acesta. Welsbach a arătat că conține două elemente speciale: neodim (săruri de culoare roșie-albăstruie) și praseodim (săruri de culoare verde măr), iar Becquerel (1887), studiind spectrul de absorbție al cristalelor, recunoaște conținutul a șase speciale. elemente. Prin urmare, în multe dintre elementele recunoscute acum, există probabil un amestec de altele diferite, iar acum nu există o încredere adecvată în independența lor. In ceea ce priveste Y, Sc, Ce si La, care au fost incontestabil stabilite, datorita raritatii lor mari in natura si practica chimica, consider de prisos sa le descriu intr-un ghid la fel de elementar precum cel propus. Rețineți că Winkler (1891) a obținut un compus hidrogen al lantanului, a cărui compoziție (conform lui Brauner) este La_2H_3, așa cum era de așteptat, datorită compoziției Na_2H, Mg_2H_2 etc. K. Winkler (1891), reducând CeO_2 cu magneziu , a observat și absorbția rapidă a hidrogenului și a arătat că în acest caz apare ceriu hidrogen CeH_2, corespunzător CaH etc., hidrogen metalelor alcalino-pământoase (Cap. 14, vn. 63).

(„Fundamentals of Chemistry”, ed. 6, St. Petersburg, 1895, pp. VII-X, 2D 162, 165, 166, 395-396, 398, 439, 445, 496-499)>

Adăugiri

3s

{DECOPERIREA ELEMENTELOR ELECTRONICE ȘI RADIOACTIVE}

Din a șaptea ediție a Fundamentelor chimiei

(noiembrie 1902)

De la prefață la ediția a VII-a

[VII] Urmărind îndeaproape, încă de pe vremea lui Berzelius, Liebig, Dumas și Gerard, toate progresele majore ale cunoștințelor chimice, văzând în fața ochilor tăi triumful multor lucruri, la început insesizabile, și căderea unui număr considerabil de seducătoare. , dobândești involuntar tendința de a analiza noul vorbitor emergent și asta te străduiești să-l transmiti cititorilor.Fundamentele chimiei”, dacă o astfel de analiză ajută, în opinia mea, la înțelegerea corectă și la generalizarea elementelor chimice. Trecând din nou cu atenție această ediție, nu am scăpat din vedere că cu greu va trebui să mai elaborez o altă ediție a acestei cărți și, prin urmare, acum vorbesc mai clar despre multe lucruri decât în edițiile anterioare.

... [5] Vreau să trezesc curiozitatea, iar dacă recurg adesea la exprimarea opiniilor personale, atunci mă străduiesc să nu ascund nici ceea ce direcționează gândirea în alte direcții, nici acele opinii cu esența cărora nu pot fi de acord. Așa sunt, de exemplu, gândurile care recunosc „disocierea electrolitică”... în soluții asemănătoare sărurilor, adăugarea de elemente chimice dintr-o singură materie primară etc. Încercând să transmit pe scurt, dar eventual cu exactitate și obiectiv faptele observate, mă străduiesc, pe cât pot, să le luminez cu gândire și să le grupez. în imagini distincte și reale care deschid perspective pentru viitoare cercetări științifice. Nimic – din ceea ce mi-a devenit cunoscut și ceea ce am considerat de încredere și instructiv – nu am încercat să nu trec peste asta implicit, chiar dacă îmi contrazicea părerile. După ce am lucrat mult la colecția de detalii introduse, sunt, totuși, departe de a crede că am ajuns la cea mai deplină completitudine posibilă a celei mai instructive colecție în teoria elementelor chimice.

[VIII] Revenirea la electrochimie, atât de evidentă printre adepții ipotezei „disociației electrolitice”, și recunoașterea dezintegrarii atomilor în „electroni”, după părerea mea, nu fac decât să complice și

nu clarifică deloc problema, atât de reală încă din vremea lui Lavoisier, ca transformarea chimică a substanțelor, care a dus la recunoașterea celor elementare; atomi greoi și neschimbători ai corpurilor simple. În definiția masei s-a găsit un mijloc de a înțelege și stăpâni transformările chimice ale substanțelor, de a ajunge la atomi, iar masa atomilor, conform legii periodice, s-a dovedit a influența toate proprietățile lor chimice fundamentale. În consecință, chimia la începuturile ei a stat ferm pe pământul real al lui Galileo, Newton și Lavoisier și, pentru a merge mai departe în cunoașterea atomilor înșiși, este inevitabil să clarificăm prin experiență conceptele inițiale de masă, atracție și „eter”. „, altfel realismul însuși va deschide din nou porțile ideilor metafizice și metachimice precum flogistul și diverse prostii mistice. Din partea mea, încerc să rămân fidel realismului lui Newton și Lavoisier și mi-aș dori profund

să inspir aceeași înclinație în tinerii cititori ruși pentru care am scris această carte.

În această a 7-a ediție, nu am considerat necesar să schimb o singură trăsătură esențială a lucrării inițiale, ci am completat prezentarea cu transferul multor detalii nou găsite. În acest sens, dragul meu prieten, profesorul Universității din Praga, Bohuslav Frantsevich Brauner, mi-a oferit un ajutor indispensabil, descriind „Elementele pământurilor rare" (p. 519-530) într-un articol extrem de complet, deși scurt, compilat la cererea mea. Aici s-au acumulat o mulțime de lucruri noi în ultimii ani și trebuie să fii un astfel de expert în „pământurile rare" precum B.F. și asemănarea multor relații inițiale, dar și dificultățile în obținerea materiei prime naturale. Profesorul Brauner însuși a contribuit mult la istoria acestui subiect, iar articolul său este plin de independență și interes profund. Îi exprim recunoștința mea profundă pentru asta și cred că chimiștii ruși vor beneficia de acest articol al omului de știință slav.

Adăugiri

Din Introducere

[19] Atunci există un motiv pentru a recunoaște independența metalelor: Actiniu, Poloniu și Radiu ® (descoperite de Madame Curie), care fac parte din așa-numiții compuși radioactivi, constituind un mic amestec de compuși naturali ai uraniului și toriu.

Pe lângă aceste 77, printre corpurile simple sunt considerate: gadoliniu, terbiu, tuliu, holmiu, caroliniu și altele. Dar proprietățile și compușii lor, datorită marii lor rarități în natură, sunt încă puțin cunoscute și nici măcar independența [29] a unora dintre ele nu a fost în cele din urmă stabilită.

[29] Astfel de corpuri simple controversate și dubioase sunt aproape excluse într-un scurt ghid general de chimie.

Din capitolul al patrulea

Ozon și peroxid de hidrogen. Legea lui Dalton

[157] [30 bis] Cu corpuri materiale, dar lipsite de greutate, active din punct de vedere chimic, dar grele din punct de vedere chimic, care nu dau eter, știința naturală modernă se străduiește, dar încă nu știe cum să se descurce cu claritatea cuvenită. Aceasta este una dintre sarcinile științei lăsate moștenire de secolul al XIX-lea.

Din capitolul al cincilea

azot și aer

[182] [64] Despre poziția pe care o ocupă analogii argonului în sistemul periodic de elemente dintre halogenuri și metale alcaline, am fost informat pentru prima dată de Ramsay însuși în 1900 (vezi mai sus), apoi Ramsay a publicat un articol pe acest subiect, ' și în 1902 mulți au scris despre același subiect, printre altele H. N. Beketov, Picchini și alții. Din partea mea, observând corectitudinea de mai sus, am început mai mult decât înainte să înclin către faptul că argonul și analogii săi sunt substanțe elementare cu un set special de proprietăți, care nu sunt în niciun caz în grupul VIII (cum cred unii oameni), dar formează un grup special (zero).

Din capitolul al cincisprezecelea

Asemănarea elementelor și legea periodică

[461] [9 bis] Trecând de la grupa I la grupa VIII, se constată o ușoară scădere a numărului de analogi. Există cinci analogi în rândurile impare ale grupului I (H, Na, Cu, Ag, Au), în grupul II sunt patru (Mg, Zn, Cd, Hg); la fel în grupele III, IV și V, dar în grupa VI doar trei (S, Se, Te), la fel în VII și VIII. În rândurile pare, se observă aproximativ aceeași scădere a numărului de analogi. Dacă, totuși, luăm grupul zero în rânduri pare, cu excepția lui He, Ar, Kr, Xf și Ne, cel mai ușor element din rândul zero (ex. 8 tri), atunci vor fi și cinci analogi, dar pentru rânduri impare doar două - în al 1-lea și al 3-lea rând. Evident, prin clasificarea elementelor tipice perioadelor mici în elementele corespunzătoare perioadelor mari, în grupa zero, în total, se pot aștepta șapte elemente, în grupa I - șase (H, Li, Na, K, Rb, Cs) , iar în grupele următoare sunt din ce în ce mai puține, de exemplu, în grupa VI sunt patru elemente (O, S, Se, Te), iar în grupa VIII doar trei.

[468] [16bis] . . . dacă cunoștințele chimice s-ar fi dezvoltat mai devreme decât cunoștințele fizico-mecanice, atunci s-ar putea considera că mărimile atomice ale corpurilor simple sunt de natură complet independente și acționează sub toate aspectele chimice și fizico-mecanice proporțional cu greutatea lor, adică. masele care sunt identice din punct de vedere mecanic nu conțin aceeași cantitate de materie, ci masele cu aceeași cantitate de materie, adică cu același număr de atomi diferiți, acționează fizic și mecanic (adică la distanțe vizibile) inegal și proporțional cu lor. trăsături inerente, păstrate atât atunci când atomii dau naștere unor corpuri simple, cât și atunci când intră în tot felul de combinații.

(„Fundamentals of Chemistry”, ed. 7, Sankt Petersburg, 1903, pp. VII, VIII, 19, 157, 181, 461, 468)

4s

{VEDERE GENERALĂ PRIVIND ELEMENTELE CHIMICE}

Din cea de-a opta ediție a Fundamentelor chimiei

(iulie 1905)

Din Introducere

[9] Despărțind, în acest fel, substanțele în părțile lor componente, ele ajung în cele din urmă la acelea care nu mai pot fi împărțite prin niciun mijloc posibil în două sau mai multe altele sau din altceva.

sau compune. Astfel de substanțe se pot combina doar între ele sau pot acționa asupra altor corpuri. Substanțele care nu pot fi nici compuse din nimic, nici descompuse în nimic altceva, se numesc simple. Deci, toate substanțele omogene pot fi împărțite în simple și complexe. Acest concept a fost introdus în știință și a fost păstrat în el încă de pe vremea aceluiași Lavoisier. Numărul de corpuri simple este foarte mic în comparație cu numărul de corpuri complexe pe care le formează. În prezent, aproximativ șaptezeci și cinci de corpuri simple sunt cunoscute cu certitudine pozitivă. Unele dintre ele sunt foarte rare în natură sau sunt în cantități mici; numărul de corpuri simple, cu compușii cărora le ocupăm de obicei într-o pensiune, nu este mai mare de 25.

Corpurile simple nu sunt capabile să se transforme unele în altele, cel puțin nu a fost observat până acum niciun caz de astfel de transformare și, prin urmare, în prezent este imposibil să se transforme un metal în altul și până acum, în ciuda multor eforturi, nu a fost găsit nici unul.un fapt Q care ar justifica cumva ideea complexității unor corpuri simple cunoscute, fără îndoială, [23], cum ar fi, de exemplu, oxigenul, fierul, sulful etc. Prin urmare, corpurile simple, conform conceptului lor, nu sunt capabili de reacții de descompunere. Așadar, în consecință, din legea eternității materiei și din conceptul de corp simplu, se poate deduce că cantitatea fiecărui corp simplu rămâne constantă în timpul tuturor transformărilor chimice. . .

[10] După stabilirea conceptului de corpuri simple, scopul imediat al chimiei a fost determinarea proprietăților corpurilor complexe pe baza determinării cantității și calității corpurilor simple incluse în acestea, studiul celor mai simple corpuri, determinarea care și cu ce proprietăți corpurile complexe pot fi formate de fiecare corp simplu și în înțelegerea în ce constă și care este legătura dintre corpurile simple în diferite substanțe complexe. În acest caz, corpul simplu servește drept rezultat ca concept primar la care sunt reduse toate celelalte. Dacă afirmăm că un astfel de corp simplu face parte dintr-un corp complex dat, dacă spunem că oxigenul este conținut în oxidul de mercur roșu, atunci nu vrem să spunem prin aceasta că

oxigenul ca substanță gazoasă este conținut în oxidul de mercur, dar vrem doar să exprimăm transformările de care este capabil oxidul de mercur roșu, adică vrem să spunem că mercurul și oxigenul pot fi obținute din oxidul de mercur roșu și că poate da ele către diverse alte corpuri, într-un cuvânt, vrem să exprimăm doar acele transformări la care este capabil oxidul de mercur. Pe scurt, putem spune că alcătuirea unui corp complex este o expresie a transformărilor de care este capabil. În acest sens, este util să se facă o distincție clară între conceptul de corp simplu ca substanță omogenă separată și același ca parte sau element real al substanțelor complexe. Oxidul de mercur roșu conține nu două corpuri simple: metal și gaz, ci două elemente: mercur și oxigen, care dau separat metal și oxigen gazos. Nici mercurul ca metal, nici oxigenul sub formă gazoasă nu sunt conținute în oxidul mercuric roșu: el conține doar substanța acestor corpuri simple, așa cum vaporii de apă conțin doar substanța gheții, dar nu și gheața în sine, sau așa cum pâinea conține substanță de cereale, dar nu cel mai mult porumb. Se poate face o idee despre existența unui element fără a cunoaște cel mai simplu corp, ci studiind doar compușii acestuia și știind că aceștia dau în diverse împrejurări substanțe care nu sunt identice cu alți compuși cunoscuți nouă. Deci, de exemplu, fluorul nu a fost cunoscut separat de mult timp, dar între timp au trebuit să-l recunoască ca un element special, deoarece erau cunoscuți compușii săi cu alte corpuri simple și s-a determinat diferența dintre acești compuși față de toate celelalte corpuri complexe similare. . Pentru a înțelege și mai clar diferența dintre conceptele de corp simplu și element (sau radical, așa cum spunea Lavoisier), este necesar să rețineți că corpurile complexe formează, de asemenea, compuși noi, chiar mai complexi. Din acești compuși noi, corpul compus original poate fi adesea extras în exact aceleași moduri în care corpurile simple sunt extrase din compușii lor respectivi. Mai mult decât atât, multe corpuri simple1 există în diverse modificări, iar un element este ceva care nu este supus modificării. Deci, carbonul este sub formă de cărbune, grafit și diamant, care sunt diferite

corpurile, de altfel, simple, iar elementul lor este unul. Același carbon se găsește în dioxidul de carbon, dar nu există cărbune, nici grafit, nici diamant.

Multe corpuri simple, deși nu toate, au o strălucire deosebită, opacitate, maleabilitate, conductivitate termică și electrică ridicată, care sunt caracteristice metalelor și aliajelor lor reciproce. Dar nu toate corpurile simple sunt metale. Corpurile simple care nu au trăsături fizice caracteristice metalelor se numesc metaloizi. În exemplele clare, ambele categorii de corpuri simple se disting clar și, în multe cazuri particulare, diferența nu este clară și, prin urmare, nu poate servi ca bază pentru o împărțire exactă a corpurilor simple în două grupuri.

În orice caz, conceptul de elemente și corpuri simple stă la baza cunoștințelor chimice, iar dacă dăm aici, de la bun început, o listă de corpuri simple, atunci prin aceasta dorim să indicăm starea informațiilor moderne despre acest subiect. . În total, sunt încă recunoscute aproximativ 80 de corpuri simple, dar unele dintre ele (aproximativ 6) sunt atât de rare în natură și au fost obținute în cantități atât de mici încât informațiile despre ele sunt extrem de insuficiente și incomplete. Corpurile comune ale naturii conțin un număr foarte mic de corpuri simple. Studiul acestora din urmă este mai perfect decât al altora, pur și simplu pentru că experimentele și observațiile asupra lor ar putea fi efectuate de un număr mare de investigatori. Cele mai comune elemente din natură sunt:

1) Hidrogenul în apă, în organisme
2) Carbonul în organisme, cărbune, din vestniks
3) Azotul N În aer, în organisme
4) Oxigen OB aer, apă, pământ. Masa din ea

cel mai mare

5) Na de sodiu în sare obișnuită (de masă), în multe pietre
6) Magneziu Mg În apa de mare, în multe pietre
7) Aluminiu Al în pietre, lut

8) Siliciu 9) Fosfor 10) Sulf [12] I) Clor Si În nisip, argilă, pietre P În oase, cenușă vegetală, sol S În pirite, gips, apă de mare C1 În sare obișnuită (obișnuită), în apă de mare
12) Potasiu 13) Calciu 14) Fier În pietre, cenușă vegetală, salnitru Ca În calcar, gips, în organisme Fe În sol, minereuri de fier, în organisme

În plus, următoarele corpuri simple sau compușii lor, deși nu sunt obișnuiți în natură, sunt utilizate într-un hostel sau tehnologie:

15) Litiu 16) Bor 17) Fluor Li În medicină Li2CO3, în fotografie LiBr B Borax B4Na2O7, acid boric BH3O3 F Fluor spat, CaF2, acid fluorhidric HF
18) Crom Cr Anhidridă cromică CrO3, vârf de crom K2Cr2O7 f
19) Mangan Mp Peroxid de mangan MnO2, cameleon MpCO4
20) Cobalt 21) NickelCo În pahare smalt și albastre Ni Acopera alte metale (nichelare)
22) Cupru 23) ZincSi Cunoscutul metal roșu Zn Folosit în table, celule galvanice, alamă etc. P.
24) Arsenic 25) Brom Ca Arsenic alb (otravă) As2O3 Br Lichid maro, volatil. Bromură de sodiu NaBr
26) Stronțiu 27) Argint 28) Cadmiu 29) Tin Sr În scânteie SrN2O6 Ag Cunoscutul metal alb Cd Metal alb. Vopsea galbenă CdS Sn Metal cunoscut

30) Aliaje de antimoniu SbIn, de ex. în font tipografic
31) Iod J în apa de mare; folosit în medicină și fotografie
32) Bariu Ba În spar greu $BaSO_4$, amestecat cu alb
33) Platină Pt
34) Au aur
35) Mercur Hg Metale comune
36) Plumb Pb
37) Bismut Bi În medicină, în aliaje fuzibile.

Mai puțin aplicabil și destul de rar în natură, dar următoarele elemente și compușii lor sunt bine cunoscuți:

38) Beriliu Be45) CeriumCe
39) Titan Ti46) TungstenW
40) Vanadiu V47) OsmiuOs
41) Seleniu Se48) IridiumIr
42) Zirconiu Zr49) TaliuTl
43) Molydben Mo50) ThoriumTh
44) Paladiu Pd51) UraniuU.

Sunt chiar mai puțin comune în natură, dar în practică nu au nicio aplicație, dar combinația dintre următoarele elemente a fost investigată cu o oarecare completitudine:

52) Scandiu 53) Galiu Sc Ga61) Telur 62) Cesiu Te Cs
54) Germanium Ge63) LanthanumLa
55) Rubidiu Rb64) Neodim Nd
56) Ytriu Y65) PraseodimiuPr
59) Niobiu Nb66) SamariumSm
58) Ruteniu Ru67) Iterbiu Yb
59) Rodiu Rh68) Erbiu Er
60) Indiu In69) TantalTa

Un grup special de corpuri simple este format apoi din substanțele gazoase descoperite de Ramsay, care sunt incluse într-o cantitate mică în compoziția aerului și diferă de toate celelalte prin faptul că până acum [13] nu a fost posibil să se obțină niciuna dintre acestea. compuși cu alte elemente:

70) Heliu He73) Krypton Kg

71) Neon Ne74) Xenon He.

72) Argon Ag

Apoi există multe motive pentru a recunoaște independența 75) Radiului, descoperit de Madame Curie, care face parte din așa-numiții compuși radioactivi, constituind un mic amestec de compuși naturali ai uraniului și toriu.q

Prezența multora dintre cele mai obișnuite corpuri simple de pe pământ (de exemplu, H, Na, Mg, Fe) a fost dovedită fără echivoc pe corpuri de lumină îndepărtate prin examinarea luminii acestora. Acest lucru ne convinge că forma materiei, care se manifestă pe pământ sub forma unor corpuri simple, este distribuită în tot universul. Și de ce în natură masa unor corpuri simple este mai mare decât a altora [24], încă nu știm.

Capacitatea fiecărui corp simplu de a se uni cu alte elemente și de a forma cu ele corpuri complexe, de grad mai mare sau mai mic de rezistență, înclinate să dea compuși noi, și mai complexe, este caracterul de bază al fiecărui element. Deci, de exemplu, sulful se combină ușor cu metalele și cu oxigenul și cu clorul și cu carbonul, în timp ce argintul și aurul sunt greu de introdus în compuși, iar mulți compuși derivați din ei nu sunt puternici, se descompun ușor atunci când sunt încălzite și astfel de corpuri simple, cum ar fi heliul, argonul etc., nu au fost încă obținute într-o formă combinată.

De la completări la Introducere

[411] [23] Mulți filozofi antici au acceptat o singură materie primară. Acest lucru se reflectă în timpul nostru în efortul constant de a reduce numărul de corpuri simple, de exemplu, pentru a demonstra că clorul este conținut în brom sau că clorul

„Conține oxigen. În multe feluri, ei au încercat experimental și speculativ să demonstreze complexitatea corpurilor simple. Toate eforturile de până acum au fost zadarnice, iar încrederea că materia primară nu este atât de omogenă pe cât și-ar dori mintea în impulsul său inițial de generalizare rapidă se întărește de la an la an.

Cea mai slabă latură a conceptului de corpuri simple este negativitatea trăsăturilor definitorii date de Lavoisier și de atunci dominând știința. Nu se descompun, nu trec unul în celălalt. Pe aceasta, trebuie remarcat faptul că corpurile simple constituie limita extremă a cunoștințelor noastre despre materie, iar în limitele extreme, cognoscibilul este întotdeauna greu de determinat din partea pozitivă. Mai mult, pentru corpurile simple este cert (din datele analizei spectrale) ca sunt distribuite celor mai indepartate corpuri de lumina de noi si ca rezista, fara a se descompune, la cele mai ridicate temperaturi la care se poate ajunge.

Pe lângă cele 75 enumerate, printre corpurile simple se numără: europiu, gadoliniu, terbiu, tuliu, holmiu, disprosium și câteva altele. Dar proprietățile și compușii lor, datorită marii lor rarități în natură, sunt încă puțin cunoscute și nici măcar independența unora dintre ei nu a fost în cele din urmă stabilită.

[24] Clark în America a făcut un calcul aproximativ al conținutului diferitelor elemente din scoarța terestră (până la o adâncime de 15 kilometri) și a constatat că masa principală (aproximativ 50%) este oxigenul, urmat de siliciu (aproximativ 25%), Al, Fe etc. etc., iar cantitatea de hidrogen este mai mică de 1%, carbonul este de abia 0,21%, azotul este mai mic de 0,03%, în timp ce masa relativă a unor metale precum Cu, Ni, Au este neglijabilă . În toată masa pământului, judecând după densitatea sa, se poate gândi <cf. cap. 8), un procent mare este fier.

(„Fundamentals of Chemistry”, ed. 8, St. Petersburg, 1906, pp. [P-13, 411

T

<RAPOARTE PRIVIND COMPOZIȚIA SOLUȚILOR APOSE ȘI PRIVIND FORȚELE ÎN SUBSTANȚĂ}

(1868-1890)

Aceasta

{REZUMAT AL RAPOARTELOR PRIVIND COMPOZIȚIA SOLUȚILOR APOSE}

Rezumat al comunicării ("Despre descoperirea hidratului de NaCl 10H9O"}

EXTRAS DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI SOCIETĂȚII CHIMICE RUSE

5 decembrie 1868

[9] D. Mendeleev a raportat o notă preliminară privind certitudinea compoziției soluțiilor saturate limitative, care este deosebit de ușor de observat pentru sărurile de sodiu. Raportul cota dintre cantitatea de apă și sare există pentru punctul de topire al sărurilor. Astfel, sarea de masă dă la -23° o soluție de $NaCl \cdot 10H_2O$, sarea Glauber și soda formează la 34° soluții $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ și $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. O soluție supraîncălzită a acestor ultime săruri eliberează o sare cu o cantitate mai mică de apă sau anhidră, iar ceea ce rămâne în soluție este, după cum se pare, o proporție între sare și apă. G. Mendeleev consideră că în timpul dizolvării sărurilor trebuie distinse două cazuri, cea în timpul dizolvării gazelor: formarea anumitor soluții, adică compuși chimici, de lipit și soluții similare cu absorbția gazelor precum oxigenul, azotul. , etc.

(JRHO, vol. I, numărul I, 1869, p. 9)

Rezumat al mesajului („Despre criohidratul NaCl-10H2O"}

EXTRAS DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI SOCIETĂȚII CHIMICE

6 martie 187õ

[147] D. I. Mendeleev a amintit, în legătură cu articolul lui Guthrie (Philos. Magazine, 1875, nr. 1), că a descoperit hidratul * NaCl 10H2O, descris acum de Guthrie, în 1868, pe care l-a declarat în ședința din decembrie. 5, 1868 (vezi LRHO, p. 9) și în Fundamentals of Chemistry, I, p. 695 (ed. I, 1869). Mendeleev a dovedit certitudinea compoziției acestui și a hidraților similari luând o soluție din compoziția NaClX X10H2O (32,5 părți NaCl la 100 părți H2O) și, înghețând-o complet la -23 °, a topit o parte din masa solidă și a turnat scoateți lichidul. S-a dovedit a fi aceeași compoziție ca restul. Dacă s-a luat o soluție mai puternică, atunci reziduul avea un conținut de sare mai mare, deoarece atunci s-a format NaCl 2H2O hidrat, iar când s-a luat mai puțină sare în soluție, reziduul era mai apos, deoarece conținea cristale de gheață. În același timp, M(endeleev) a comparat aceste observații ale sale cu cercetările lui Rüdorf privind amestecurile frigorifice și cu problema conținutului anumitor hidrați în soluții, pentru care el [148] a servit drept rezultat al conceptului de topire a sărurile din apa sa de cristalizare și a fenomenelor care apar în timpul topirii sărurilor precum Na2SO4 10H2O. Hidrații descoperiți de Mendeleev) sunt compuși moleculari limitatori corespunzători conceptului exprimat despre ei de M (Endeleev) în 1871 (ZhRHO, III, p. 249), și ar trebui să servească drept punct de plecare pentru armonizarea conceptului de soluții și anumiți compuși chimici. . Proprietățile hidratului NaCl · 10H2O, date de Guthrie, sunt aceleași cu cele observate de M{endeleev). Astfel, temperatura—23°* este indicată direct de ambele

* Este enumerată în Fundamentals of Chemistry, I, p. 695, unde scrie: „. . . când soluția are compoziția NaCl · 10H20, se solidifică complet la -23° ... în această stare, o soluție de sare de masă este un compus chimic cert, ca multe alte soluții, așa cum am arătat recent printr-un studiu special.

ca punct de topire constant și formare de hidrat. O temperatură apropiată (-21,3°) este dată de Rüdorf pentru un amestec frigorific de zăpadă și sare.

(ZhRHO, vol. VII, numărul 4, 1875, p. 147-148)

Rezumat al mesajului {„Notă despre soluții"}

EXTRAS DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI DEPARTAMENTULUI DE CHIMIE

R. F.-KHIM. SOCIETATE

5 ianuarie 1884

[93] D. Mendeleev raportează o notă despre soluții. . . Mendeleev exprimă că cercetarea este îndreptată la o parte. . . poate oferi un nou adaos la materiale pentru a judeca forțele interne care acționează în formarea soluțiilor și a altor compuși chimici.

(„ZHRFHO, vol. XVI, numărul 1, 1884, sec. 1, p. 93)

Rezumat al mesajului „Raportul dintre densitatea soluțiilor și greutatea particulară a sărurilor”

EXTRAS DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI DEPARTAMENTULUI DE CHIMIE R. F.-KHIM. SOCIETATE

2 februarie 1884

[184] D. Mendeleev raportează raportul dintre densitatea soluțiilor de sare și greutățile parțiale ale sărurilor dizolvate. În anii 1950, Kremere a arătat că soluțiile de cantități unitare de săruri similare într-o anumită cantitate de apă (în special Li, Na și K, sau Ca, Sr, Ba sau Mg, Zn și Cd) au densități care cresc cu

o creștere a echivalentului metalului conținut în sare - Gerlach, Favre și Walson, Bender, Grosgans și alții au extins concluzia lui Kremers în direcții speciale, dar nu au acordat atenție faptului că fenomenul de creștere a densității este determinat de greutatea parțială a sărurilor, și nu prin echivalentul metalului lor și, prin urmare, se repetă peste soluții de săruri care conțin metale din diferite grupe. Acest·

poate fi văzut, de exemplu, dintr-un număr de metale clorurate, pentru care specificul greutățile soluțiilor sunt cele mai bine studiate.

HOIψIOOH́O Greutate UD la 15°—20° 1,010 Particule 36,5
lìgi + ιooη'ó »»»15°—20° 1,014»»42,5
NaCl + 100H2O »»» 15°—20° 1,023»» 58,5
KS1 + Yu0N2O »»»15<>_20o 1,025»»74,5
L1851 MgCl2+100H20 »»» 15o-20o 1.043»»95
CaCl2 + 100H2O "" "150-20° 1,049" "111
MnCl2 4- IOOH'Ó »»» 15°—20° 1,061 *»» 126
ZnCl24-100H2O »»»150-200 1,063»»136
SrCl24-100H20 »»»150-20° 1.074»»158
caci2 4-1 un2o »»» 150—20° 1.083»» 183
BaCl2+100H2O »»»150-20° 1.098»»208
SnCl4 + 100H2Q "" "150-20° 1,106" "259
HgCl24-100H2O »»» 150-20° 1,128**» »271

Fe'-Cl6+ 100H2Q »»» 15°_200 1.134»» 325

* Densitatea a fost determinată din nou aproximativ de Mendeleev, în timp ce majoritatea numerelor sunt luate din lucrările lui Kremers, Gerlach, Marignac, Schuld, Thomsen, Favre, Walson și alții.

** Sublimatul nu este suficient de solubil în apă pentru a forma HgCl2100 H2O; concluzia a fost trasă din densitatea unei soluții care conține aproape jumătate din câtă sare, pe baza unei observații preliminare și presupunând că este cunoscută legea modificării densității cu compoziția, despre care Mendeleev o va raporta mai târziu.

Densitățile soluțiilor cresc în mod clar odată cu greutățile parțiale.

În loc de greutăți parțiale, nu se pot lua nici greutățile echivalenților de săruri, nici greutățile echivalenților de metale - atunci ordinea raportului va fi distrusă. Deci, de exemplu, echivalentul clorurii de calciu este 55,5 și o soluție din această cantitate de sare în 100 H2O sau 1800 g apă are o densitate de 1,026, adică mai mare decât o soluție de KC1-P-100H20, deși greutatea echivalentului KC1 = 74,5 este mult mai mare decât greutatea echivalentului CaCI2 sau 55,5. Kremere nu a putut observa corectitudinea indicată, deoarece la vremea lui nu se făcea o distincție adecvată între greutățile echivalentului și ale particulei.

Raportul de mai sus nu se limitează la soluții de cloruri metalice, ci merge aproape la fel mai departe, deoarece HBr (D \u003d l.030, M \u003d 81) *, LiBr (D \u003d l.032, M \u003d 87) , NaBr (D = 1,043,-M = 103), KBr (D = 1,047, M = 119), MgBr2 (D = 1,081, M = 184), CaBr2 (D = 1,088, M = 200), ZiiBr2 (D = l.106, M=225), SrBr2 (D = l.115, M=247), CdBr2(D = l.120, M=272), BaBr2(D = l.133, M =297), a de asemenea iod metale de la JH (D = l.049, M = 128) la BaJ2, chiar acid iod HJO3 (D = l.081, M = 176), AgNO3 (D = l.076, M = 170) și multe alte substanțe din soluții prezintă același grad de dependență al densității față de greutatea parțială ca și în cazul clorurilor metalice.

[186] În general, se observă un tip special de corectitudine a relației dintre greutatea unei particule și densitatea soluțiilor pentru toate corpurile, pe care Mendeleev își propune să-l examineze mai detaliat nu numai prin colectarea datelor disponibile privind densitățile. de soluții, dar și cu ajutorul unor noi experimente deja începute în laboratorul său. Un interes deosebit este legătura dintre relaţiile luate în considerare cu natura elementelor şi sistemul lor periodic. Comparațiile sunt cele mai potrivite pentru soluții dificil de determinat, foarte diluate.

* D este greutatea specifică a unei soluții a unei particule dintr-o substanță în 100 de particule de apă la 15°-20°, iar M este greutatea

parțială a solutului. Numerele raportate necesită adesea verificări suplimentare.

care, totuși, este posibil să se judece foarte precis, conform legii modificării densității cu conținutul numărului de particule din corpul dizolvat la 100H_2O ...

(ZHRFHO, vol. XVI, ep. 2, 1884, parte din chimie, sec. 19, pp. 184-186)

Rezumatul mesajului

{„On Certain Compounds in Solutions”}

EXTRAS DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI DEPARTAMENTULUI DE CHIMIE

R. F.-KHIM. O-VA

7 mai 1887

[335] D. I. Mendeleev relatează că. . . [336] Un test preliminar, efectuat împreună cu domnul Tișcenko, a arătat că C_2H_6O+ +3H_2O cristalizează într-un amestec de anhidridă carbonică solidă și eter, în timp ce o soluție de C_2H_6O + 12H_2O, solidificându-se în acest amestec, nu se solidifică la -17 °. Cercetări de acest fel, care pot clarifica natura criohidraților și sunt în legătură cu primele (Journal R. F.-Kh. O., 1869, vol. 1, p. 9) experimentele lui Mendeleev în această direcție, făcute în 1868 (Guthrie a lucrat cu criohidraţi în 1875), Mendeleev va continua. . .

(ZHRFHO, vol. XIX, numărul 5, 1887, p. 335-336)

2t

{NOTE ȘI REZUMAT AL MESAJELOR PRIVIND CARACTERUL FORȚELOR DIN SUBSTANȚĂ}

Rezumat al mesajului {„Despre verificarea legilor lui Newton la distanțe mici”}

EXTRAS DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI SOCIETĂȚII FIZICE

12 octombrie 1872

[15] Mendeleev a atras atenția membrilor Societății asupra unor trăsături ale rezultatelor observațiilor ample ale lui Behl (1842) asupra densității medii a pământului, realizate cu o balanță de

torsiune după metoda lui Michel și Cavendish. Atât la rezultatul mediu, cât și la derivarea seriilor individuale, toate celelalte fiind egale și introducând toate corecțiile propuse de Airy, se obține densitatea pământului, care este mai mică în cazul utilizării bilelor de plumb decât atunci când zinc sau sticlă. bile sunt luate, în plus, rezultatul mediu general pe care Behl (5,67) are mai mult decât Cavendish și Reich (5,44). Prin urmare, Mendeleev și-a exprimat dorința ca metodele de calcul a rezultatelor obținute prin balanțe de torsiune să fie retestate și a acordat o atenție deosebită: 1) nevoii de clarificare cât mai atentă a motivelor diferenței observate în timpii de oscilație sub aceeași statică. circumstanțe, 2) necesitatea de a ține cont de viteza inițială la apropierea masei și 3) asupra metodei de găsire a poziției medii a balansoarului sub influența masei în pozițiile sale extreme. Dacă, totuși, o nouă analiză a datelor disponibile nu explică discrepanțele observate în rezultatele lui Behl, atunci este necesar să se întreprindă noi experimente cu balanțe de torsiune pentru a testa experimental legile lui Newton la distanțe scurte și pentru corpuri de compoziție chimică diferită și masa; aceste legi sunt încă recunoscute ca fiind valabile la distanțe mici și pentru toate corpurile, ceea ce este acceptat la calcularea rezultatelor, dar încă nu există o procedură experimentală pentru aceasta.

verificare. Cu astfel de noi experimente, este posibil să se reducă numărul și calitatea corecțiilor prin înlocuirea jugului greu folosit de Behl pentru mișcarea maselor cu un cerc, al cărui efect atractiv va fi același în toate pozițiile. Mai mult, potrivit domnului Mendeleev, ar fi necesar să se efectueze experimente de acest fel în spațiu fără aer pentru a evita influența foarte nocivă a aerului și mai ales a mișcărilor acestuia; în acest caz, deși vor exista dificultăți tehnice, dar, pe de altă parte, trebuie să așteptăm rezultate care sunt cel mai în acord unul cu celălalt. Până când discrepanțele în datele experimentale ale lui Behl nu sunt explicate la înlocuirea bilelor de plumb cu altele, conform lui Mendeleev [16], există motive să ne îndoim de aplicabilitatea deplină a legii lui Newton pentru diferite corpuri aflate la distanțe apropiate și poate fi considerată legea limitativă, precis numai pe distanțe considerabile. Pentru a dovedi sau infirma această posibilă presupunere, noi experimente sunt de dorit, mai ales că întrebarea se referă la relația dintre gravitația universală, care este aceeași pentru toate corpurile, și atracția chimică, care este diferită pentru diferite corpuri, dar acționează doar la distanțe nemăsurat de mici. .

(ZHRHOiFO, vol. δ, numărul 1, 1873, sec. 1, pp. 15-16)

Dintr-o notă despre disocierea substanțelor dizolvate

D. Mendeleev

[198] Articolul extrem de interesant al lui Van't Hoff „Lois de l'équilibre chimique dans l'etat dilué gaseux ou dissous” (1886) a atras atenţia generală asupra acelor valori ale lui i care, potrivit lui Van't Hoff, se găsesc. la fel de bine ca și în ceea ce privește presiunile osmotice (Píefíer) și coeficienții izotonici (De Vries), precum și depresiunea punctului de îngheț (Blagden-Raoult) și presiunea de vapori a soluțiilor diluate. Mult interes a stârnit și faptul că în conductivitatea galvanică a soluțiilor slabe, după aceea, datorită lucrării profesorilor Arrhenius și Ostwald, s-a găsit un nou mijloc de determinare a aceleiași valori a lui i. Dar [199] când Arrhenius, Planck

iar Ostwald (1888) a început să explice diferențele în i față de 1 (de exemplu, pentru NaCl, HG1, pentru CaN2OG, Na2GO3 etc., i aproape de 2) pentru electroliți prin faptul că în soluțiile acestor substanțe au fost recunoscute. ca mai mult sau mai puțin disociate în ioni individuali, atunci în mine, ca, probabil, în mulți alți chimiști, au apărut o serie de îndoieli cu privire la validitatea acestei ultime ipoteze, care presupune 1) că soluțiile conducătoare de curent au o constituție diferită de cea non -soluții conductoare, 2) că în prima dintre ele, valoarea lui i este mai mare decât unitatea deoarece particulele de substanță dizolvată s-au disociat deja în ioni și 3) deoarece în soluțiile de neconductori nu există o astfel de descompunere* și atunci i = 1. fenomene identice, la care nu se putea aștepta dacă într-un caz ar exista disociere, iar în celălalt nu. Aceste îndoieli s-au intensificat atunci când ipoteza propusă, după diviziuni, s-a dovedit a fi complet diferită de ideile foarte probabile și suficiente ale lui Clausius și ale multor alții despre existența unui anumit schimb de atomi între particule de substanțe dizolvate. Judecând după multe alte lucruri, pe lângă electroliză, un astfel de schimb de atomi în substanțe omogene ar trebui recunoscut și, prin urmare, atunci când discutăm despre fenomenele care apar în soluții, am folosit de mult această ipoteză. O serie de îndoieli cu privire la disocierea electroliților au reînviat în mine cu atât mai puternic pentru că un studiu pe termen lung al soluțiilor m-a condus la ideea că în soluții există întotdeauna sisteme disociate, dar nu a corpurilor dizolvate în sine, ci a lor certe. hidrați lichizi, similari hidraților cristalini topiți. (de exemplu, CaC126H2O) sau astfel de compuși instabili precum hidrații de Wroblewski, Rosebum etc. Ideea sa, bazată pe studiul informațiilor despre. bate greutatea soluțiilor, am dezvoltat-o în detaliu în cartea „Investigarea soluțiilor apoase în funcție de greutatea lor specifică” (1887).

Disocierea și schimbul de descompunere a particulelor formate? Recunosc hidrații în orice soluție și cred că în greutate specifică am găsit multe inducții pentru aceste concepte. Și mi se pare că.

o astfel de reprezentare a soluțiilor poate satisface cerințele care îi obligă pe Arrhenius, Planck și Ostwald să recunoască disocierea electroliților în ioni în soluții slabe. Deși nu consider necesară urgent o ipoteză specială care să explice diferențele de valoare a lui i pentru diferite substanțe, dar pentru a demonstra posibilitatea de a evita presupunerea descompunerii electroliților în ioni, voi lua în considerare una dintre metode. pentru determinare

|201] Din moment ce studiul ud. greutatea soluțiilor, precum și multe alte proprietăți ale acestora, face tocmai recunoașterea existenței hidraților disociați în soluții, atunci, dacă este posibil și necesar să se explice variabilitatea valorii lui i cu ajutorul disocierii, atunci înainte de a recunoaște într-o soluție de sare NíX disociarea particulelor sale în ioni MJX ", în spiritul tuturor informațiilor despre soluții, ar trebui să se caute soluții apoase de săruri MX prin acțiunea cu H_2O, dând particule de MON și HX, sau disocierea hidraților MX(ηψί)H_2O în hidrați MONpH2O-{-ψHX(η—m)H_2O, sau chiar direct MXnH_2O hidratează în molecule individuale.

Asumarea acestor din urmă tipuri de fenomene de disociere în soluții este, desigur, o ipoteză, dar este confirmată de masa de informații faptice referitoare la soluții și, împreună cu ipoteza schimbului de atomi între particule, mi se pare destul de suficient pentru a explica modul în care identitatea Z, obținută în diferite moduri, și se modifică odată cu trecerea de la o substanță la alta.

[202] Astfel, păstrând tot ce s-a dobândit în raport cu înțelegerea soluțiilor, mi se pare că putem lăsa deoparte ipoteza unui tip special de disociere - în ioni, care are loc cu electroliți atunci când se formează soluții slabe. ...

(ZhRFKhO, vol. XXI, număr, 4, 1889, parte din chimie, sec. 1, pp. 198-202)

{„Despre argintul solubil al lui Carey Lee”}

EXTRAS DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI DEPARTAMENTULUI DE CHIMIE

R. F. SOCIETATEA CHIMICA

1 februarie 1890

[73] D. I. Mendeleev a atras atenția asupra faptului că cele mai interesante observații ale lui Carey Lee *, repetate cu deplin succes de domnul Mariuza și domnul Shcherbachev, arată o analogie completă a argintului solubil cu starea coloidală solubilă a multor hidrați (Graham).); metale sulfuroase (Schulze, Spring, Prost etc.), azur solubil $KFe_2(CN)_6$, bor etc. Forma insolubilă obișnuită și constantă a tuturor poate trece, atunci când este formată din soluții, într-un

solubil coloidal cu rezistență scăzută. forma, eliberată din soluție de săruri și alte substanțe ușor solubile. Deoarece multe metale sulfuroase au aspectul și unele proprietăți ale metalelor și deoarece toate [74] sunt capabile să se separe într-o formă solubilă în timpul formării, în anumite condiții, trebuie să presupunem că nu numai toate metalele, ci și toate celelalte. corpurile insolubile sunt capabile să treacă într-o formă solubilă **. Descoperirea făcută de Carey Lee, referindu-se la un corp simplu la fel de comun ca argintul, este, după Mendeleev, de mare importanță nu numai pentru multe trăsături (de exemplu, ușurința trecerii de la un corp special, notat cu litera B, insolubil). starea la stare solubilă, atitudinea față de reactivi etc.), care nu a fost încă observată asupra soluțiilor coloidale, dar și prin ușurința cu care sărurile de argint formează argint în stare solubilă și trece în starea obișnuită, stabilă și insolubilă. formă. Pentru teoria soluțiilor, un astfel de caz este

* Observațiile lui Mutman (Beri. Veh., 1887, p. 987) au arătat anterior existența argintului solubil, dar nu au fost furnizate cu o asemenea sumă de experimente demonstrative precum cea găsită la Carey Lee. Cu toate acestea, în observațiile lui Mutman se poate vedea mai mult decât în tranzițiile lui Carey Lee de la emulsii la soluții. (Mendeleev. Fundamentals of Chemistry, 1889, p. 74, înștiințarea 57).

** Fibrele, amidonul, proteinele și altele asemenea sunt multe exemple.

de o importanță deosebită deoarece conceptul de formare a soluțiilor nu este aplicabil aici din cauza asemănării forțelor parțiale, care pot fi acceptate, de exemplu * la dizolvarea sărurilor în apă, a parafinei în benzină sau a metalelor în mercur. Prin urmare, o dezvoltare detaliată a subiectului și o comparație a soluțiilor coloidale de argint cu pacTBopàMH obișnuite merită o atenție generală și promit elucidarea unor aspecte ale dizolvării, care a devenit acum una dintre cele mai importante probleme actuale ale științei noastre.

, (ZHRFHO) v. XXII, vl. 2, 1890, parte din chem., dep. I, pp. 73-74)

{DIN DISCURSĂRI PRIVIND ISTORIA DESCOPERITĂRII, RECUNOAȘTERII ȘI DEZVOLTĂRII LEGII PERIODICE}

(1883-1895)

lu

¿MATERIALE PENTRU ISTORIA DESCOPERITĂRII LEGII PERIODICE}

Din Nota necrologică despre Dumas

DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI SECȚIUNII

CHIMIA SOCIETĂŢII FIZICE ŞI CHIMICE RUSĂ

3 mai 1884"

[450] Numele lui Dumas [451] este legat de concepte atât de elementare în chimie precum metalepsia (1838, acid cloroacetic), ca tipuri chimice de substituție (1840) și ca corectitudine în greutatea atomică a elementelor și, prin urmare, strălucește puternic în analele chimiei. Înaltul său depozit de idei s-a exprimat nu numai în lucrările sale personale, ci și în masa celor pe care le-a produs împreună cu Prevost, Boulay, Peligo, Malaguti, Leblanc, Stas și alții, și mai ales în relațiile sale private. După ce am experimentat de mai multe ori influența și atenția favorabilă adusă lucrărilor științifice, ajungând în punctul în care Dumas a corectat cu atenție stilul articolelor mele, admit că [poziția modernă asupra relației dintre greutățile atomice ale elementelor chimice este determinată de lucrări și ideile lui Dumas mai mult decât oricine altcineva.

(ZhRFKhO, vol. XVC, numărul 5, 1884) h. chimic, dep. 1, pp. 450-451)

Discurs bazat pe raportul lui N. A. Menshutkin „Un sfert de secol al legii periodice”

EXTRAS DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI DEPARTAMENTULUI DE CHIMIE

R. F. SOCIETATEA CHIMICA

3 martie 1894

[59] D. I. Mendeleev mulțumește întâlnirea și reamintește cu plăcere că primul raport asupra legii periodice a fost făcut tot de N. A. Meshputkin în urmă cu 25 de ani, la cererea autorului, care nu a putut fi atunci la întâlnire.

(ZHRFHO, vol. XXVI, numărul 2, 1894, sec. 1, p. 59)

2i

{MATERIALE^ ISTORIA RECUNOAȘTERII LEGII PERIODICE} „DOUĂ LECTURI DE LA LONDRA”

Din intro

Până la prima ediție

iulie 1889

[3] În noiembrie 1888, am primit o scrisoare de la Londra cu o ofertă măgulitoare de a ține o prelegere la Instituția Regală a Marii Britanii

într-una dintre zilele de vineri ale sezonului de vară (mai și iunie) a anului 1889. Subiectul lecturii a fost lăsat la alegerea mea. Mi s-a propus să scriu o prelegere în rusă, știind că toate lucrările mele științifice sunt întotdeauna în rusă și că limbile străine mi-ar împiedica prezentarea. . .

Acceptând propunerea, care este în general rară și excepțională, și pentru un om de știință rus, dacă nu mă înșel, chiar și prima, am avut în vedere trei considerente. În primul rând, am vrut să răspund cu ce și cum pot la chemarea fraternă venită de la o națiune puternică,

D. I. ME N DE L EE V. 1 8 8 9

Portret tipărit în revista engleză Nature la 15/27 iunie 1889.

Fotocopie 30. Facsimil al unei scrisori a lui D. I. Mendeleev către o întâlnire a chimiștilor ruși (februarie 1896)

în toate ramurile priceperii, incontestabil avansate, păstrând și dezvoltând principiile filozofiei, lăsate moștenire de Newton și Dalton[4]n. Dacă vor să audă lecturi științifice de la mine, un rus, înseamnă că vor o apropiere directă în acel domeniu, care, vai, a rămas aproape unul cu adevărat la nivel național și urmând preceptul dezvoltării universale, pașnice mondiale. După convingerile mele personale, tot felul de apropiere între britanici și ruși ar trebui să contribuie la progresul mondial, pentru că ambele popoare s-au dezvoltat puternic, unul pe uscat, celălalt pe mare, și nu au nimic de împărtășit. Religiozitatea și nepotismul, libertatea interioară și monarhismul, abilitățile de colonizare și comerț, chiar și direcția științei și artei, cu toată diferența de nuanțe, sunt atât de asemănătoare în ambele națiuni încât nu există niciun motiv să ne gândim la viitorul apropiat, când ambele popoare. se va gândi să se apropie mai mult decât se vede din exterior. ultimii ani, când s-au depus mult efort pentru a le separa. Este imposibil să renunț la simpatii, dar de câțiva ani încoace mă atrag în mod conștient în Anglia și am luat la inimă propunerea engleză cu convingerea că, deși dintr-un punct mic, era timpul să trec la ceea ce era înainte. . Acolo, știința este în forță și onoare, pe care încă mai trebuie să o așteptăm mult timp, și chiar și în aceasta, avem încă o zonă atât de modestă, dar pașnică și mondială, începe cu lucruri mici care vor fi benefice, în înțelegerea mea extremă, pentru întreaga lume.

Însă urmărind scopuri științifice modeste, și nu politice, în care sarcinile plexurilor de moment predomină, am văzut un beneficiu mai tangibil în aducerea laolaltă a forțelor științifice rusești relativ tinere cu venerabili reprezentanți britanici ai filosofiei naturale,

urmărind sarcinile eterne ale adevărului. Studiind ceea ce este accesibil, temporal și limitat, filozofia naturală îndrăznește cu succes să direcționeze beneficiul comun activ în loc doar contemplarea, inspiră credință în adevăr și adevăr în loc de îndoială și disperare clasice și duce inevitabil la recunoașterea eternului și infinitului, care este adevărat obiect al cunoaşterii. Considerând Anglia patria unei astfel de științe, văd doar beneficiul comunicării cu liderii ei.

A treia împrejurare care m-a determinat să accept cu plăcere invitația a fost poziția opiniilor chimice. Literatura chimică modernă arată că în Franța predomină direcția termochimică, dar aproape nimeni nu vrea să știe despre structura particulelor, adică despre problema avansată a științei noastre, urmând tradițiile erei glorioase a lui Dumas și Laurent . În Germania, care aduce acum cea mai mare contribuție la literatura chimică[5], pe de altă parte, predomină studiile detaliate referitoare de cele mai multe ori probleme structurale complexe și, deși mulți oameni de știință din țara noastră vecină nu sunt străini de înclinații inovatoare, în ansamblu. , supunerea unor astfel de concepte dominante în știință, care nu sunt recunoscute ca adevărate de mulți oameni de știință, din cauza convenționalității unor puncte ale doctrinei structurale. Prin urmare, ici și colo evită fundamentele teoretice, elaborează doar detalii în anumite direcții, se țin de începuturi întâmplătoare și convenabile, ca să spunem așa. La fel cum multi in Franta resping doctrinele structurale, tot asa in Germania sunt ignorate si cele termochimice. Nici acolo, nici aici nu se poate vedea vreo dorință de a găsi un rezultat pentru gândirea filozofică și nici vreo încercare de a reconcilia oferta imensă existentă de date cu cerințele de bază ale filosofiei naturale. Chimiștii englezi, conduși de Williamson, Frankland și Roscoe, neaderând la convingerile unilaterale ale vremii și dezvoltând cel mai liber tot felul de întrebări chimice, în esență, așteaptă, căutând astfel de principii noi, adevărate și generale, care ar să fie potrivite pentru înțelegerea și posesia reală a naturii modificărilor chimice din materie, ținându-se cu fermitate doar de acele baze solide ale științei noastre, care sunt, fără îndoială, întărite de experiență și introduse în filosofia științei noastre. Citind cercetări chimice recente franceze sau germane, se aude întotdeauna o voce familiară, așa cum ar fi, dar un gând proaspăt, o nouă întorsătură a lui, se găsește cel mai adesea printre cercetătorii englezi, care sunt sensibili la tot ce este liber și independent. În literatura noastră chimică rusă, care a început atât de recent, se poate găsi un răspuns la toată diversitatea ființelor.

ideile actuale, dar originalitatea regiei, caracteristică chimiștilor englezi, este deja des întâlnită, deși am aflat mai multe de la

francezi și germani. Părerile mele personale în chestiuni chimice înclină cel mai mult în direcția în care se află englezii, dacă este posibil să dezasamblam nuanțe populare în întrebări științifice. Prin urmare, cu cea mai mare bunăvoință, m-am apucat să alcătuiesc o lectură pentru Instituția Regală din Londra, știind că printre ascultători ar exista cele mai puține prejudecăți și cea mai mare parte din acea libertate științifică necesară pentru a accepta posibilitatea reconcilierii vederilor structurale. cu unul dintre principiile nemuritoare ale „Principia” lui Newton pe care mi-am propus să-l fac într-o lectură repartizată Instituţiei Regale. Mintea mea a fost mult timp mângâiată de ideea aplicării directe a celui de-al treilea principiu al nemuritorului Newton la înțelegerea mecanismului substituțiilor chimice, am vorbit despre asta în prelegerile mele, dar nu am afirmat niciodată acest lucru în articole separate și, prin urmare, Am vrut să prezint publicului englez o gândire rusă bazată pe un început simplu, neîndoielnic și important, înțeles de geniul celei mai înalte personalități științifice din Anglia, fost profesor de la Cambridge și președinte al Societății Regale din Londra. Combinarea numelui lui Newton cu ideile chimice moderne mi s-a părut potrivită pentru lectura mea de la Londra.

Pe aceste considerente am fost ghidat în alcătuirea lecturii de la Instituția Regală care urmează acestei introduceri. . .

[9] Când am răspuns cu recunoștință și disponibilitate la propunerea făcută, mi-a venit o altă, și mai excepțională și mai neașteptată: British Chemical Society mi-a oferit să citesc Conferința Faraday din iunie și mi s-a declarat dorința ca subiectul a lecturii era legea periodică a elementelor chimice. Societatea Chimică din Londra, fondată în 1841, a fost prima societate științifică specific chimică, deoarece „Asociația Britanică pentru Avansarea Științei” a format primele convenții

• Naturaliști, iar această Societate rămâne prima în activitățile sale până astăzi. Societățile chimice franceză, germană și rusă au apărut zeci de ani mai târziu și au stabilit din toate punctele de vedere engleza ca model. După moartea lui Faraday, în amintirea numelui său mare, Societatea Chimică Engleză invită din când în când oameni de știință străini, într-o întâlnire specială desemnată în acest scop, să citească Prelecția Faraday [10]. Dumas și Wurtz între francezi, Cannicaro (1872) din Roma și Helmholtz (1881) din Berlin au fost astfel de lectori. Aceste lecturi au loc doar o dată la câțiva ani, iar chemarea de a fi printre cititorii Prelegerii Faraday m-a atins în cel mai profund mod, nu de dragul unui nume personal, ci de dragul unui nume rusesc, care a primit un cota de onoare științifică internațională. Deși treburile mele de primăvară cereau o muncă intensă, dar m-am considerat că nu am dreptul să refuz invitația și am întocmit acea [11] lectură despre legea periodică, care este plasată în acest pamflet. Mi s-a promis traducerea și citirea lui, precum și pentru prima lectură. Și dacă prima mea lectură la Instituția Regală a

fost asociată cu numele nemuritor al lui Newton, a doua, deși indirect, este asociată cu un alt nume englezesc glorios - Faraday, pe care obișnuiam cu toții să-l onorăm. . .

[12] Acum din scrisorile lui Vasily Ivanovici și prof. Armstrong, din procesul-verbal al ședinței, dintr-o relatare detaliată publicată în The Chemist and Druggist (1889, pag, 786) și dintr-un articol al Prof. Thorpe (Natura, nr. 1026) Știu deja că totul a funcționat, că profesorul Dr. Armstrong, secretarul Societății de Chimie, mi-a citit, că tabelul periodic al elementelor atârna pe perete, în forma în care acesta este atașat la capitolul 15 din Fundamentele Chimiei (ed. a 5-a), că președintele societății, dr. Ressel, la începutul ședinței a explicat motivul plecării mele subite, că după citire mi-au votat salut și regretat tristul eveniment petrecut, că prof. Frankland a vorbit în același timp despre legea periodică, iar Sir Friedrich Abel despre călătoria mea în Anglia, pe care atunci președintele societății i-a înmânat lui V.I.

Am mulțumit societății pentru onoarea făcută în fața mea oamenilor de știință ruși. . .

Ambele societăți londoneze mi-au trimis vaze prețioase de aluminiu și aur ca amintire, dar chiar și fără aceasta, recunoștința mea profundă față de lumea învățată engleză nu va muri odată cu mine: moștenesc copiilor și studenților. Lasă-i mai priceput, [13] decât pot eu, să glorifice numele marilor vestitori ai adevărului: Newton și Faraday și să-i imite pe englezi în puterea și libertatea muncii științifice.

12 iulie 1889

Până la a 2-a ediție

aprilie 1895

[13] Întrucât lecturile mele din Londra din 1889 au necesitat o nouă ediție, consider în primul rând necesar să spun că nu le-am schimbat în niciun fel conținutul. Chiar și acum, așa cum a fost la început, ține de responsabilitatea mea și așteaptă un sprijin experimental suplimentar, pe care este imposibil să mi-l ofere personal, în masa altor cazuri. Starea de lucruri, despre care se vorbește în lecturi, a rămas aproape aceeași, iar acum aș mai spune că a fost acum 6 ani. Dar, în introducere, consider că nu este de prisos - nu de dragul meu, ci pentru cititorii mei - să adaug, în primul rând, portretele lui Newton și Faraday, în numele cărora au fost efectuate cele două lecturi ale mele londoneze și, în al doilea rând, să spun o încă câteva cuvinte despre acel respect și onoare prietenoase, care în ultimii ani mi-au căzut în sarcina oamenilor de știință englezi, deoarece există o legătură îndepărtată între aceste relații și lecturile mele. Consider că este necesar să vorbim despre aceste relații în principal din două motive. În primul rând, pentru că onoarea care mi-a fost arătată este,

evident, determinată doar de ceea ce fac în știința noastră și, prin urmare, vorbește pentru recunoașterea, dacă nu toată, atunci măcar o parte a ceea ce am afirmat în domenii atât de competente precum cele mai înalte instituții științifice. a Marii Britanii. Și dacă da, atunci mi-a revenit să găsesc ceva cu adevărat nou și demn de atenție. Pot să mă relatez

este indiferent la aceasta atunci când sarcinile urmărite de eforturile științifice sunt, în esență, reduse la găsirea de noi părți ale adevărului și la dorința de a-i convinge pe alții de corectitudinea a ceea ce se afirmă. Dar această rațiune, într-o oarecare măsură subiectivă, nu m-ar obliga să părăsesc acea reținere tacită de mult dobândită cu care obișnuiam să trateam atât aprobarea, cât și cenzura activității științifice, întrucât slujirea adevărului în sine încheie deja o răsplată și întotdeauna [14] arată - dincolo de partea deschisă a adevărului divin - orizonturile nesfârșite ale necunoscutului. A existat și există încă un motiv care mă obligă să nu tac despre ceea ce mi s-a întâmplat în Anglia. Acest motiv este determinat de faptul că între două țări la fel de puternice precum Rusia și Anglia, încă predomină multe neînțelegeri, determinate de o mică cunoaștere reciprocă a popoarelor îndepărtate. Cunoașterea de orice fel trebuie să înceapă de la oamenii de știință și de la ei trebuie să se răspândească mai devreme sau mai târziu la oameni. Dacă noi, rușii, suntem obișnuiți să tratăm cu mare onoare masa de nume științifice ale Marii Britanii, aceasta este firească, pentru că am moștenit din mintea lor multe dintre cele mai mari roade ale curioasei științifice. Relația opusă este încă misterioasă, trebuie totuși convinsă. Ceea ce mi-a revenit contribuie la acest lucru și, prin urmare, nu îndrăznesc să tac despre faptul că toate cele trei dintre cele mai înalte instituții științifice britanice care corespund academiilor continentale de științe, și anume Royal Societies (Royáis Societies) din Londra, Edinburgh și Dublin, m-au onorat prin alegerea de miercuri a membrilor săi (fellows), că Institutul Regal (Institutul Regal al Marii Britanii), care nu are analogi cei mai apropiați de pe continent, mi-a dat dreptul de a fi numit și membru străin, că London Chemical Society m-a ales membru de onoare și „cititorul lui Faraday”, iar trei dintre cele mai cunoscute universități din Marea Britanie, și anume, Edinburgh, Oxford și Cambridge, mi-au acordat un doctorat. Această atenție și onoare sunt excesive. Nu ale cuiva, dar numele rusesc și ora sunt importante aici. Alte nume rusești, atât printre oamenii de știință, cât și printre litere -

Tururile și artele au început, de asemenea, să se bucure de onoare demne în Anglia în ultimii ani și nu se poate să nu vedem un nou semn

în acest sens. Mai devreme sau mai târziu, acest lucru va afecta întreaga atitudine a unor țări atât de puternice precum Rusia și Anglia. Cu greu pot trăi să văd aceste două popoare frățești, spre binele lumii, întinzându-și ambele mâini unul către altul, dar sunt deja fericit că am trăit să văd fraternitatea științifică în mediul științific al ambelor țări, care sunt la șeful puterii mondiale. Restul, să credem, va veni încetul cu încetul, parcă de la sine. Și eu, republicând cele Două lecturi londoneze, nu ar trebui să tac despre asta, pentru că prezentul este doar o pregătire pentru ceea ce va urma. Este în relațiile reciproce ale popoarelor, ca într-un păianjen și orice altceva, ascuns de îndoiala [15] a tot ceea ce este clasic, dar conduc și la unitate în toate domeniile cunoașterii și vieții, netezind treptat barierele și împacând ceea ce pare ireconciliabil. . Au trecut șase ani de la cele două lecturi ale mele de la Londra; în acest timp, s-a făcut puțin pentru a îndeplini așteptările, dar mai este mult timp înainte și tot ceea ce se întâmplă arată că lumina unificării pâlpâie deja înainte și întunericul discordiei și neînțelegerilor dispare. Căzând, desigur, doar temporar în erori de îndoială și cedând influenței temerilor prejudiciabile, oamenii nu fac decât să înlăture viitorul strălucit al frăției popoarelor. În domeniile științifice, în acest sens, a sosit deja o dimineață senină, căci vine mai devreme în vârfurile munților decât în văi.

-27 aprilie 1895

(„Two London Readings”, ed. 2, Sankt Petersburg, 1895, dactilografiat de V. Demakov, pp. 3-15)

In spate

{MATERIALE PENTRU ISTORIA DEZVOLTĂRII LEGII PERIODICE)

{Despre lucrarea lui Pelopidas „Cu privire la aplicabilitatea principiilor legii periodice la compușii organici”)

DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI DEPARTAMENTULUI DE CHIMIE A SOCIETĂȚII FIZICE-CHIMICE RUSICE

5 mai 1883

1364] D. I. Mendeleev, în numele și la cererea domnului Pelopidas, face un raport preliminar privind aplicabilitatea la compuși organici a principiilor legii periodice referitoare la elemente. ..

[365] Mendeleev, comunicând ideile domnului Pelopidas, adaugă în numele său că, având în vedere noutățile subiectului, marile dificultăți pe care domnul Pelopidas trebuie să le depășească și datorită interesului extraordinar care poate rezulta, el, la rândul său, îi dorește autorului mult succes în dezvoltarea și aplicarea la compușii organici a principiilor periodicității remarcate pentru elemente și consideră că

dezvoltarea ideilor autorului, în orice caz, poate fi utilă pentru înțelegerea însăși esenței legea periodică.

(ZHRFHOu vol. XV) nr. 5, 1883, parte a chimiei, sec. 7, pp. 364-365)

{Despre munca lui Prokofiev privind analogia dintre compușii borului și reziduul C_2H_3)

DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI DEPARTAMENTULUI DE CHIMIE A SOCIETĂȚII FIZICE-CHIMICE RUSICE

3 noiembrie 1883

[570] D. Mendeleev, în numele domnului Prokofiev, a raportat despre analogia care este vizibilă între compușii borului și reziduul C_2H_3 conținut în acid acetic. O analogie care începe

compararea anhidridei borice B_2O_3 cu acetic $(C_2H_3)_2O_3$ și borax $Na_2B_4O_7$ cu o sare derivată din anhidridă acetică și sare acetic-potasică $K_2(C_2H_3)_4O_7$ \u003d $(C_2H_2O)_2O$ $2C_2H_3KO_2$, este efectuată de către dl. bor azotat BN cu acetonitril C_2H_3N. Autorul a încercat să-l descompună pe acesta din urmă cu bor în speranța obținerii de BN, dar mijloacele de care dispunea l-au împiedicat să efectueze experimentul.

(ZHRFHO, vol. XV, numărul 7, 1883, parte din chimie, sec. 1, p. 570)'

{Discurs în legătură cu raportul lui A. I. Bazarov „Despre greutățile atomice ale elementelor”)

DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI DEPARTAMENTULUI DE CHIMIE

R. F. SOCIETATEA CHIMICA

6 noiembrie 1886

{[433] 4) A. I. Bazarov relatează corectitudinea reprezentată de greutățile atomice ale elementelor dispuse în sistemul periodic.}

[434] 5) Cu aceeași ocazie, D. I. Mendeleev informează Societatea despre studii similare făcute recent de omul de știință suedez Rydberg și observă că calea pe care a ales-o ar trebui considerată nouă și demnă de dezvoltare.

(ZhRFKhO, vol. XVIII, syp. 8, 1886, parte din chimie, sec. 1, pp. 433-434)'

{Despre lucrările lui B. N. Chicherin asupra sistemului metalelor alcaline)

DIN PROCES-VERBAL ȘEDINȚEI DEPARTAMENTULUI DE CHIMIE A SOCIETĂȚII FIZICE-CHIMICE RUSICE

4 februarie 1888

[181] D. I. Mendeleev relatează dintr-o scrisoare a celui dintâi, profesorul B. N. Chicherin, referitoare la sistemul metalelor alcaline, că, conform opiniilor și calculelor autorului, metalele alcaline pot

să fie considerată ca materie principală, densificată cu o pierdere de volum... Comparațiile ulterioare ale autorului sunt și ele pline de mare interes, iar Mendeleev și-a exprimat dorința ca întregul studiu al domnului Cicherin să apară cât mai curând posibil.

(ZhRFKhO, vol. XX, numărul 2, 1888, chem.,

otd. 1, pagina 181)

{Felicitări cu ocazia centenarului teoriei atomice}

{75 aprilie 1908}

Conceptul de atomi, unind prin chimie întreaga filozofie a naturii, face ca numele lui Dalton să fie atât de glorios, încât membrii Societății Fizico-Chimice Ruse îndrăznesc să-și adauge vocea la celebrarea de la Manchester în onoarea fondatorului atomismului modern. Felicitari lui John Dalton!

(Manuscris)

{Din o recenzie a lucrării lui H. S. Arnoldov „O încercare de a explica gravitația”}

31 mai 1903

Aș vrea să mă înșel, dar cred că gravitația este încă dincolo de puterea gândirii moderne, încurcată în ioni și electroni.

(Manuscris)

APLICAȚII

Biblioteca „Runivers”

DE LA EDITOR

Acest volum este un fel de completare la volumul lucrărilor lui D. I. Mendeleev despre legea periodică, publicate în seria Classics of Science în 1958 (în continuare, volumul publicat anterior se numește volumul principal, iar acest volum este suplimentar). Materialele incluse aici sunt o continuare directă a lucrărilor lui Mendeleev și note la acestea, incluse în volumul principal. Scopul publicării unei astfel de cărți în două volume este de a reuni și de a prezenta într-o formă sistematică toate lucrările lui Mendeleev în general, consacrate principalei sale descoperiri, legea periodică (cu deducerea Fundamentelor chimiei, dintre care doar sunt date fragmente separate). În același timp, volumul principal combină, parcă, lucrări alese ale lui Mendeleev despre legea periodică, iar ambele volume formează împreună o colecție completă a lucrărilor sale pe această problemă. Pentru a publica tot ceea ce Mendeleev a legat direct sau indirect în Fundamentele chimiei cu legea periodică, este necesară o carte separată de fragmente, care este în curs de pregătire pentru publicare.

În conformitate cu faptul că volumul principal este împărțit în două părți - articole principale și completări, volumul suplimentar este compus în așa fel încât lucrările lui Mendeleev incluse în el să formeze a doua parte (suplimentară) a completărilor. Așadar, la fel ca în volumul principal anexele sunt aranjate după principiul tematic, tot așa sunt în volumul suplimentar. În același timp, unele dintre cele incluse

Intrările sunt completări directe atât la articolele principale, cât și la anexele din volumul principal, așa cum se menționează în notele corespunzătoare.

Volumul suplimentar conține comentarii mai detaliate asupra lucrărilor incluse în volumul principal. Aceste explicații suplimentare, fără a repeta ceea ce s-a spus deja în notele la volumul principal, oferă informații despre modul în care chimiștii din Rusia și din străinătate au întâlnit lucrările corespunzătoare ale lui Mendeleev, cum au fost date informații despre ele în presa rusă și străină, ce surse Mendeleev însuși a avut la dispoziție. , lucrând la dezvoltarea ulterioară a descoperirii sale etc.

Sarcina alcătuirii acestui volum a fost de a prezenta lucrările lui Mendeleev referitoare la legea periodică cât mai complet și cuprinzător posibil. În acest sens, acest volum, ca și cel principal, prezintă nu

numai acele lucrări în care s-a reflectat legea deja descoperită, ci și pe acelea în care încă se pregătea descoperirea ei. Fără aceasta, cititorul nu și-ar putea face o idee corectă a întregii lucrări extraordinare efectuate de Mendeleev în timpul abordării legii periodice, în procesul de descoperire a acesteia și în cursul dezvoltării sale ulterioare.

În consecință, adăugați. K servește ca o continuare directă a ext. J: reflectă aceleași „patru părți ale materiei” ca și în volumul principal (modul în care se face referire la lucrările lui Mendeleev aici este același ca în volumul principal).

Următoarele două completări acoperă două mari domenii ale chimiei, la care Mendeleev a intenționat să extindă legea descoperită de el și conceptele înrudite: zona soluțiilor apoase și, în general, așa-numiții compuși nedeterminați și moleculari, incluzând aici ambii complecși (ap. L), și zona compușilor polimerici , în legătură cu care Mendeleev a studiat legea capacității termice (ext. M). Cu toate acestea, saki în sine este o chestiune de conexiune reciprocă și tranziții reciproce între atom

compuși, compuși moleculari și soluții depășește subiectul legii periodice și se referă în egală măsură și tema soluțiilor, prin urmare, în acest volum, pe lângă două articole nepublicate (Anexa 21 și 2sh), în acest volum sunt prezentate câteva scurte rezumate, precum și extrase din cartea „Investigarea soluțiilor apoase după greutatea specifică” (add. 41), care se referă direct la legea periodică.

Un loc aparte în lucrările lui Mendeleev despre legea periodică îl ocupă prelegerile de chimie publicate în litografie, precum și programele de prelegeri publice despre chimie (ext. N) rămase în manuscris. Unele dintre lecturile lui Mendeleev, în care sunt atinse întrebări metodologice generale (de exemplu, lecturi despre spiritism), se alătură aici.

La fragmente din ed. 1 din Fundamentele chimiei, cuprinse în volumul principal, sunt direct adiacente altor fragmente din aceeași ediție, acoperind pregătirile pentru descoperirea legii periodice în 1868, precum și primele încercări de modificare a greutăților atomice ale uraniului și lantan în conformitate cu această lege (adăug. O) . Același lucru este valabil și pentru fragmentele suplimentare din ed. 6 (add. 2s) și din ed. 8 (add. 4s) Fundamentele chimiei. În plus, sunt date scurte fragmente din alte ediții ale aceleiași cărți (Anexele P, Q, R, Is și 3s).

Așa cum în volumul principal există o secțiune de anexe, care acoperă rezumate ale rapoartelor realizate de Mendeleev (add. J), așa se face aici, unde sunt evidențiate rezumate ale rapoartelor despre soluții și forțe care acționează în materie (add. T). într-un addendum special. În

același timp, aici este inclusă o notă scurtă (cum ar fi un rezumat), care nu este un rezumat al unui mesaj independent.

În sfârșit, în concluzie, sunt date discursurile lui Mendeleev cu caracter istoric, legate de legea periodică (aplicația U).

Pentru a prezenta legătura logică reciprocă a tuturor lucrărilor lui Mendeleev plasate în cartea în două volume după perioadă

la legea logica si pentru a arata modul in care aceasta legatura se manifesta in succesiunea cronologica a executiei acestor lucrari, Anexa contine o „Lista cronologica” a lucrarilor numite si „Schema generala” a acestora.

Principalele comentarii asupra părților și secțiunilor individuale ale ambelor volume ale acestei publicații pot fi, în primul rând, toate edițiile Fundamentelor chimiei și volumele lucrărilor lui Mendeleev: vol. II, care conține fragmente din multe ediții ale Fundamentelor chimiei și vol. XIII și XIV, care cuprindeau întregul ed. 1. Cartea lui D. I. Mendeleev „From the Fundamentals of Chemistry (Fragments of the σ Periodic Law)”, care este în curs de pregătire pentru publicare, va servi și ca comentariu general asupra întregii lucrări în două volume.

În al doilea rând, patru volume din arhiva științifică a lui D. I. Mendeleev, consacrate dreptului periodic, servesc aceluiași scop, dintre care doar unul a fost publicat până acum - vol. I; se finalizează pregătirea volumului II („Lucrări experimentale în chimie. Prelegeri, 1869-1871”) și a început pregătirea celor două volume rămase – vol. III („Fundamentals of Chemistry; Sketches. Corespondence, 1872-1906”) și vol. IV („În drumul spre descoperirea dreptului periodic. Lucrări timpurii. Planuri de curs. Marginalia, 1854-1868”). Pregătirea acestor volume este realizată de Comisia pentru Dezvoltarea Patrimoniului Științific și Publicarea Lucrărilor lui D. I. Mendeleev (AS URSS) și Muzeul-Arhiva lui D. I. Mendeleev de la Universitatea de Stat din Leningrad. A. A. Zhdanova. De-a lungul timpului, când volumele enumerate vor vedea lumina, ele vor constitui comentarii detaliate asupra tuturor lucrărilor lui Mendeleev privind legea periodică încă din prima lor etapă (pregătitoare, care acoperă perioada cuprinsă între 1854 și 1868 și care poate servi drept comentariu la add .J și K) până la ultimul (din 1894 până în 1906).

Un alt fel de comentariu sistematic asupra întregii cărți în două volume poate fi „Lista lucrărilor mele” (1899) și alte înregistrări autobiografice și bibliografice culese în volumul I al Arhivei D.I. Mendeleev, ed. Universitatea de Stat din Leningrad, 951.

Următoarele ediții ale lucrărilor lui Mendeleev și materialele de arhivă legate de acestea pot servi drept comentarii suplimentare: a) Scrisorile și notițele lui Mendeleev (1854-1860) incluse în cartea lui M. N. Mladentsev și V. E. Tishchenko „Dmitri Ivanovich Mendeleev. Viața și opera sa”, vol. 1, ed. Academia de Științe a URSS, 1938; b) D. I. M e nd e l e e v. Materiale noi despre istoria descoperirii dreptului periodic, ed. Academia de Științe a URSS, 1950 (la articolele 1 și 7); c) Jurnalul lui Mendeleev pentru 1861-1862, publicat în Patrimoniul științific, vol. II, ed. Academia de Științe a URSS, 1951; d) cartea lui B. Kedrov și T. Chentsova „Browner - un asociat al lui Mendeleev”, ed. Academia de Științe a URSS, 1955, și două colecții în curs de pregătire pentru publicare: „Mendeleev și Brauner. Proceedings and Correspondence” și „Browner and Mendeleev’s Fundamentals of Chemistry44”. (Toate acestea pot servi drept comentariu asupra lucrării lui Mendeleev referitoare la pământurile rare, în special cerite, greutatea atomică a teluriului, ceriului și beriliului); e) o colecție de materiale de arhivă în curs de pregătire pentru publicare: D. I. Mendeleev, Pentru acoperirea corectă a istoriei descoperirii legii periodice (la articolele 2, 3, 4, 5 și 6, în special pentru a adăuga. 1c și 3c) .

Întrucât, din cauza numărului excepțional de mare de referințe la diferite tipuri de surse la care Mendeleev a folosit sau a făcut referire, era imposibil să le comenteze pe toate, editorul s-a limitat în principal la a comenta doar acele surse care se referă la diferite forme ale sistemului. de elemente şi regularităţi în greutăţi atomice propuse de sau observate atât înainte de descoperirea legii periodice^ cât şi după descoperirea ei.

Acest volum cuprinde lucrări (sau fragmente din acestea) care fie au fost publicate de autor însuși, fie au fost pregătite de acesta pentru publicare și au fost publicate postum; acestea din urmă includ, în primul rând, ext. 1k și 2k, ale căror manuscrise au fost deja trimise de autor editorilor revistelor, dar au rămas nepublicate (din vina autorului), în al doilea rând, ext. 21 și ext. 2sh, care au fost destinate publicării de către autor, dar nu au fost pregătite

în sfârșit (aveau să servească drept continuare directă a art. 7, conform planului conturat în acest articol), în al treilea rând, ext. N, adică prelegeri litografiate și programe de prelegeri publice care au rămas sub formă de manuscrise, deoarece erau destinate anunțului public (în acest caz, oral) *.

Toate celelalte materiale de arhivă scrise de mână, cum ar fi: articole neterminate, scrisori, înregistrări de laborator și jurnal în general, planuri și schițe etc., nu sunt incluse în acest volum (deoarece nu a fost destinat publicării în această formă de către autor însuși) și este considerat doar material pentru comentarii.

Transcrierea manuscriselor cuprinse în acest volum a fost realizată de M. D. Mendeleeva (add. 1k, 2k și 4p). Toate lucrările incluse în acest volum sunt tipărite conform surselor primare; textele lor au fost verificate cu originalele stocate în biblioteca personală a lui Mendeleev la Muzeul-Arhiva de la Universitatea de Stat din Leningrad. O astfel de reconciliere era necesară, deoarece în copiile personale ale lucrărilor sale, Mendeleev corecta adesea greșelile și omisiunile pe care le observa.

Portretele lui Mendeleev sunt selectate astfel încât să dea o idee despre apariția omului de știință în fiecare etapă a lucrării sale asupra legii periodice.

Titlurile lucrărilor cuprinse în acest volum corespund titlurilor din textele publicate; numai în unele cazuri, când lucrările erau extrase din protocoale, titlurile lor erau date de redactori (au fost luate în paranteze) și s-a ținut cont că uneori însuși Mendeleev dădea titluri acestor mesaje ale sale.

* Această ediție nu include ediții litografiate ale unora dintre prelegerile lui Mendeleev despre chimie care nu au fost încă publicate în tipărire, precum și o serie de programe scrise de mână, rezumate și înregistrări ale prelegerilor sale pe aceeași disciplină (vezi „Lista lucrărilor lui D. I. Mendeleev prelegeri inedite de chimie” la finalul acestui volum, la pp. 688-689). Tot acest material va fi plasat în volumele corespunzătoare ale Arhivei Științifice a lui D. I. Mendeleev (vol. II, III și IV).

Din Editorul de compilare

445

Datorită faptului că Mendeleev a pus indici în formule chimice nu în partea de jos, ci în partea de sus, alături de simbolurile elementelor, acest mod de a scrie se păstrează în acest volum, precum și în cel principal.

Materialul de referință sub formă de indici și liste este plasat la sfârșitul volumului. Acestea includ: informații bibliografice despre colecțiile de lucrări ale lui Mendeleev referitoare la legea periodică; un index al termenilor și simbolurilor învechite folosite de Mendeleev; lista de nume și denumiri prescurtate; o listă de ilustrații (de altfel, numerotarea fotocopiilor, pentru a evita confuziile, este continuă: fotocopii 1-15 în volumul principal, fotocopii 16-31 în volumul suplimentar); index de nume (pentru ambele volume), întocmit de D. N. Trifonov.

Denumirile editoriale, ca și în volumul principal, sunt plasate chiar de la început, la pagina 6 (împotriva paginii cu titlul: „Anexe. Partea suplimentară”). Când vine vorba de lucrările și punctele de vedere ale oamenilor de știință individuali, nu se face deloc referire în text și nota sau comentariul corespunzătoare se găsește prin indexul numelui.

Ca și în volumul principal, notele sunt făcute pe pagina sursei originale (indicate cu caractere aldine la începutul notei). La sfârșitul notei, în italic (în paranteze) se indică pagina volumului principal sau suplimentar la care urmează această notă.

D. N. Trifonov a efectuat o reverificare a tuturor materialelor incluse în acest volum conform surselor primare.

Acest volum, ca și cel principal, a fost întocmit cu participarea directă a |T. N. Chentsova], care timp de mulți ani a fost un muncitor-entuziast neobosit, dezvoltând moștenirea științifică a lui D. I. Mendeleev.

COMENTARII SUPLIMENTARE LA PRINCIPALELE ARTICOLE

Este articolul 1

În ceea ce privește întocmirea acestui pliant, vezi mai multe în cărțile: D. I. Mendeleev. Materiale noi despre istoria descoperirii dreptului periodic, ed. Academia de Științe a URSS, 1950, supliment; D. I. Mendeleev. Arhiva științifică vol. I, ed. Academia de Științe a URSS, 1953, publicația I și note la aceasta; B. M. Kedrov. Ziua unei mari descoperiri, Sotsekgiz, 1958.

Un comentariu la compilarea unei versiuni preliminare a sistemului prezentat în fotocopia 1 poate fi un mesaj plasat în Materiale on the History of Domestic Chemistry (colecție de rapoarte la a doua Conferință a întregii uniuni de istorie a chimiei interne, ed. Academia de Științe a URSS, 1953, p. 119-141) .

Treci la articolul 2

Principalul din art. 2 este o justificare solidă pentru faptul că greutatea atomică este un argument, a cărui funcție periodică este celelalte proprietăți ale elementelor. Acest lucru este indicat chiar de titlul articolului, care subliniază corelarea proprietăților cu greutatea atomică a elementelor. În acest sens, aici a fost finalizat studiul pregătitor al acelei „laturi a materiei” pe care Mendeleev a definit-o mai târziu drept „raportul în greutatea atomilor elementelor” (Art. 15, p. 274 în volumul principal).

Timpul de eliberare 2 și 3 ZhRHO cu articolul lui Mendeleev (articolul 2) se stabilește după următoarele date: procesul-verbal al ședinței RChO din 8 mai 1869 spune: „Grefierul N. Menshutkin prezintă edițiile a II-a și a III-a a jurnalul Societății Ruse de Chimie” (ZhRHO, vol. I, numerele 4 și 5, 1869, p. 96). Mai departe, pe un tipărit separat al articolului lui Mendeleev, stocat în Muzeul-Arhiva de la Universitatea de Stat din Leningrad, este tipărit: „Permis de cenzură. Sankt Petersburg 23 mai 1869 (Vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 327). În sfârșit, pe

copertele revistelor au fost tipărite când au fost publicate și trimise abonaților. Pe de altă parte, din postscriptia realizată de autor în timpul corecturii (vezi articolul 2, p. 30 în volumul principal), rezultă că la 5 aprilie corectarea articolului era încă la autor. Din aceasta putem concluziona că articolul a fost publicat la sfârșitul lunii aprilie sau începutul lunii mai 1869.

Este interesant să aflăm care dintre chimiști ar putea fi dintre cei care au auzit primii mesajul despre descoperirea legii periodice la o ședință a RCS din 6 martie 1869. Evident, aceștia au fost în primul rând membri ai St. Petersburg RCS care se formase cu puțin timp înainte. Lista generală a membrilor RCS (din martie 1869) a fost publicată în RCS, vol. I, nr. 1, 1869, p. 4-5. Este citat integral mai jos:

Alekseev, Petr Petrovici, Kiev. Andreev, Evgheni Nikolaevici, Petersburg. Beilgitein, Fedor Fedorovich, Petersburg. Beketov, Nikolai Nikolaevici, Harkov. Borodin, Alexander Porfirievici, Petersburg. Bunge, Nikolai Andreevici, Kiev. Butlerov, Alexandru Mihailovici, Petersburg. Vladovski, Ignatie Ignatievici, Petersburg. Vroblevski, Eduard Antonovici, Petersburg. Vreden, Felix Romanovich, Petersburg. Gustavson, Gavriil Gavriilovici, Petersburg. Jdanov, Ivan Vasilievici, Petersburg. Siebert, Nikolai Hristianovici, Petersburg. Zinin, Nikolai Nikolaevici, Petersburg. Ivanov, Nazar Andreevici, Petersburg. Ilyenkov, Pavel Antonovich, Moscova (membru permanent al Societății). Kovalevski, Stepan Ivanovici, Petersburg. Kostychee, Pavel Andreevici, Petersburg. Kochubey, Petr Arkadievich, Petersburg (membru permanent al Societății). Krupsky, Alexander Kirillovich, Petersburg. Kulberg, Alfons Pavlovich, Petersburg. Lavrov, Nikolai Ivanovici, Petersburg. Lachinov, Pavel Alexandrovici, Petersburg. Lesgaft, Franz Frantsevich, Petersburg. Lisenko, Konon Ivanovici, Petersburg. Lvov, Fedor Nikolaevici, Petersburg. Mendeleev, Dmitri Ivanovici, Petersburg. Menshutkin, Nikolai Alexandrovici, Petersburg. Nechaev, Nikolai Pavlovici, Moscova. Petrușevski, Vasily Fomich, Petersburg. Purgold, Fedor Nikolaevici, Petersburg. Radlov, Edmun Fedorovich, Petersburg. Reichel, Alexei Kazimirovici, Petersburg. Richter, Viktor Iulevici, Petersburg. Savcenkov, Fedor Nikolaevici, Petersburg. Semenov, Alexandru Mihailovici, Moscova. Sokolov, Nikolai Vasilievici, Petersburg. Tabensky, Konstantin Mihailovici, Vilna. Teikh, Nikolai Bogdanovich, Petersburg. Trapp, Julius Karlovich, Petersburg. Fedorov, Nikolai Pavlovici, Petersburg. Fritsche, Julius Fiodorovich. Petersburg (membru permanent al Societății). Hodnev, Alexey Ivanovici, Petersburg. Șișkov, Leon Nikolaevici, Donkov, Ryaz. buze. (membru permanent al Societății). Schmidt, Gustav Avgustovich, Petersburg. Şuliacenko, Alexey Romanovici, Petersburg. Engelhardt, Alexander Nikolaevici, Petersburg.

Desigur, nu toți membrii RCS ar fi fost prezenți la întâlnirea din 6 martie 1869, când Menșutkin a citit un mesaj în numele lui Mendeleev, care părăsise Sankt Petersburg. Din procesul-verbal al acestei întâlniri (vezi ZhRHO, vol. 1, numărul 2 și 3, 1869, pp. 35-38) reiese clar că, pe lângă Mendeleev, a lipsit și Zinin și, în orice caz, Purgold, Menshutkin, Engelhardt, Au fost prezenți Lachinov, Beilttein și Butlerov, ale căror nume sunt menționate în procesul-verbal printre vorbitorii acestei întâlniri. În ceea ce privește organizarea RMO, vezi mai jos notele și comentariile la ext. lu.

Artă. 2 are legătură directă cu art. 7, care inițial a început să fie scris în ordinea modificării art. 2 pentru o revistă germană. Acest lucru este dovedit de amprenta art. 2 cu revizuirea autorului, păstrată în Muzeul-arhivă de la Universitatea de Stat din Leningrad (vezi Arhiva științifică, vol. I, pp. 311-327).

Artă abstractă. 2, publicat în Zeitschrift für Chemie (Neue Folge, B.V., 1869, S. 405-406), este alcătuit din trei părți: rânduri orizontale conțineau elemente similare, din nou dispuse în greutate atomică crescătoare, apoi se va obține următoarea comparație ”; 2) aceasta este urmată de un tabel corespunzător „Experienței sistemului de elemente” (articolul 1); 3) în concluzie, opt concluzii din art. 2. Aceste concluzii denaturează multe dintre prevederile art. 2, inclusiv cele mai semnificative: a) în paragraful 1 al rezumatului german, în locul cuvintelor care se aflau în originalul rus: „reprezintă o periodicitate clară a proprietăților”, se menționează: „arătați o schimbare treptată a proprietăților” ; b) de la paragraful 3 s-a omis o referire la faptul că modificarea atomicității observată în seria Li-F „se repetă în alte serii”. Astfel, ideea principală a lui Mendeleev că modificarea proprietăților elementelor cu greutate atomică este de natură periodică este de asemenea omisă și distorsionată aici; c) la paragraful 7, a fost emisă indicația lui Mendeleev că este posibilă corectarea valorii greutății atomice a unui element, „cunoscând analogiile sale”, adică bazându-se pe dependența periodică a elementelor. Există, de asemenea, denaturări în paragraful 8; în plus, au fost făcute două greșeli semantice care modifică radical prevederile cuprinse în paragrafele 5 și 8; T1 este tipărit în loc de Te, iar Bo este tipărit în loc de Dr.

Referitor la aceste distorsiuni (conform tuturor datelor, nu aleatoare), vezi K. Bening. D. I. Mendeleev și L. Meyer, Kazan, 1911.

Artă. 2 (împreună cu articolul 6) a fost revizuit de F. N. Savchenkov în Jurnalul de minerit, partea a II-a, nr. 5, 1871, pp. 234-251 în articolul de recenzie „Relațiile dintre greutățile atomice ale elementelor”; acest rezumat este reprodus în Arhiva științifică, vol. I, pp. 749-761.

Comentariu la art. 2 care acoperă istoria scrierii sale și, în special, dezvoltarea de către Mendeleev a diferitelor variante ale sistemului de elemente,

Comentarii la articolul principal 2

cuprinse în art. 2, cartea poate servi: B. M. Kedrov, Ziua unei mari descoperiri. Sotsekgiz, 1958.

Cu privire la modificarea art. 2 a se vedea comentarii suplimentare la art. 7.

Până la p. 65. Investigaţiile lui Jean Baptiste André Dumas privind regularităţile în relaţiile dintre greutăţile atomice ale elementelor au fost publicate în C.R., vol. 45, pp. 709-712; vol. 46, p. 951-953; 47, pp. 1023-1034, 1858. Dumas a derivat o formulă matematică generală care exprimă greutățile atomice ale elementelor pentru fiecare grup natural: pa + md + nd', unde p, m, n sunt numere întregi sau egale cu 0, iar valorile a, d, d au semnificații speciale pentru fiecare grup de elemente. Aceste studii, după propria sa recunoaștere, au avut o mare influență asupra lui Mendeleev, deoarece au încercat să acopere elementele diferitelor grupuri într-o singură formulă generală, adică. pentru a aduce toate elementele într-un singur sistem. În ceea ce privește lucrările lui Dumas, Mendeleev a scris în Art. 7 (p. 106 în volumul principal), în art. 13, 14 și 15 (ibid., p. 211-213, 259, 314 și 321-322), ext. 1c și 3c (ibid., p. 387 și 405) și în necrologul dedicat lui Dumas (vezi ext. 3n și lu).

Max Josef Pettenkofer și-a publicat lucrarea despre clasificarea elementelor în funcție de grupele lor naturale în Analele lui Liebig, vol. 105,

1858, p. 187-202. Fiecare grup natural conținea trei sau patru elemente, iar diferența de greutăți atomice ale membrilor adiacenți ai grupului s-a dovedit a fi egală cu sau un multiplu al unei anumite valori, de exemplu, 8 sau 18. În acest caz, Pettenkofer a folosit (cum ar fi Dumas) greutăți echivalente. Referiri la Pettenkofer sunt făcute și în art. 7, 13, 14 și 15 (p. 106, 211, 259, 314, 321-322 în volumul principal), ext. 1c (ibid., p. 387).

Referindu-se la H. N. Sokolov, Mendeleev se pare că a avut în vedere teza sa „On the Current State of Chemistry” (Chemical Journal of N. Sokolov and A. Engelhardt, vol. 1, cartea I, 1859, p. 1-26, cartea II,

1859, p. 78-92; carte. III, 1859, p. 167-192); o publicație separată „Discurs despre tendința modernă în chimie” (Sankt Petersburg, 1859), retipărită în Mining Journal, 1859, nr. 1, pp. 103-123; Nr. 2, p. 321-335; Nr. 3, pp. 564-589 sub titlul „Despre tendința modernă în chimie”. În această lucrare, analizând critic opiniile lui Dumas asupra naturii elementelor chimice, Sokolov a dezvoltat ideea omologiei lor și a aplicat-o greutăților atomice ale elementelor diferitelor grupuri. Sokolov a derivat o formulă generală, diferită de formula Dumas, conform căreia greutatea atomică a unui element este egală cu valoarea a + nd, unde a este greutatea atomică a primului membru al seriei, caracteristică fiecărui grup, d este diferența omologică a greutăților de volum, de asemenea caracteristică fiecărui grup dat, an - un număr întreg indicând ordinea unui membru dat sau locul acestuia într-o serie de alte elemente similare chimic cu acesta ¿

constituind acest grup natural. În alte lucrări ale lui Mendeleev^ consacrate legii periodice nu se mai fac referiri la Sokolov.

În clasificarea sa a elementelor, E. Lenssen a pornit de la aceeași idee generală ca și Dumas: să îmbrățișeze într-un singur sistem toate elementele deja distribuite între grupuri naturale, cu alte cuvinte, să unească grupurile care fuseseră separate până atunci în un sistem comun. Spre deosebire de Dumas, Lenssen nu căuta o formulă matematică generală care să cuprindă toate grupurile, ci un mod diferit de interconectare a grupurilor. Absolutând principiul triadității, Lenssen a realizat în mod constant și adesea foarte artificial împărțirea tuturor elementelor în grupuri cu trei membri, în fiecare dintre care membrul din mijloc ar avea o greutate atomică egală cu jumătate din suma greutăților atomice ale celor două extreme. membrii. Extinzând acest principiu mai departe la grupurile în sine, Lenssen a conectat cele trei triade într-o singură „enead”, care includea deja nouă elemente; în plus, membrul mijlociu al triadei mijlocii într-o astfel de „enead” ar fi trebuit să fie egal cu jumătate din suma greutăților atomice ale membrilor mijlocii ai ambelor triade extreme. Așadar, repetând principiul triadismului în toate etapele de compilare a unui sistem general de elemente, Lenssen a primit o construcție foarte artificială, care, deși a acoperit toate elementele, a făcut-o într-o mare măsură (vezi sâmbătă „Congresul Jubilee Mendeleev .. .”, Goshimtekhizdat, 1934, pag. 42). S-au făcut referiri la L într-un număr de alte lucrări ale lui Mendeleev: art. 7, 13, 14 și 15 (p. 106, 213, 259 și 314 în volumul principal), ext. 1c și 3c (ibid., p. 387 și 405), (p. 15)

La p. 75. Următoarele concluzii din art. 2 Mendeleev a reprodus în mod repetat în lucrările sale ulterioare consacrate dreptului periodic (Art. 13, ext. 3c și în toate edițiile Fundamentelor de chimie, începând cu a 5-a). În ext. Zs a plasat de fapt rezumatul art. 2. (Pagina 30)

La p. 76. La notă. William Odling a publicat diverse tabele compilate empiric ale elementelor, pe care le-a bazat pe diferite principii, dar nu pe baza vreunei legi analoge cu legea periodică a elementelor chimice. De exemplu, în Phil. Mag. (IV), vol. 13, 1857, p. 423-439, 480-497 a pus un tabel bazat pe principiul atomicității, în care elementele erau aranjate în grupuri naturale, iar grupurile au fost reduse la un sistem comun în această secvență: halogenuri, grupe de oxigen, azot, bor și siliciu, metale alcaline, metale alcalino-pământoase, o grupă de magneziu și zinc etc. În acest caz, primul rând a fost format din următoarele elemente unul după altul: F = 19,0 = 16, N = 14, B = 14, 5, Li = 6,5, Ca = 20,0, Mg = 12,2, Gl = 4,7, Al = 13,7, Cr = 26,3, Mo = 46, Hg = 100, Pd = 53, 2. Este clar că aici, chiar și aproximativ, nu se menține principiul dispunerii elementelor în ordinea creșterii greutăților atomice, deși în

În părțile sale individuale, acest tabel amintește oarecum de „Experiența unui sistem de elemente” a lui Mendeleev (vezi în special f. 1 din Art. 1, unde, ca și în sistemul lui Odling, elementele sunt aranjate în ordinea descrescătoare a greutății lor atomice de exemplu, în Odling 01 = 35,5 S = 32, P = 31; sau Br = 80, Se = 79,2, As = 75; sau J = 127, Te = 128, Sb = 120, Sn = 117,6. referințele lui Mendeleev lucrări ulterioare despre legea periodică (vezi art. 7 și add. 1c, p. 106 și 388 în volumul principal)’ (p. 30)

FN Savchenkov, fiind inginer minier, era foarte interesat de chimie și istoria ei. El a prezentat lucrări de cercetare referitoare la natura elementelor, în special problema relației dintre echivalent și greutatea specifică (Mining Journal, nr. 2, 1861, pp. 236-252); conceptele de element și atom au fost considerate în lucrările sale „Concepte de bază ale chimiei” (Sankt Petersburg, 1863) și „Istoria chimiei” (Sankt. Petersburg, 1870). Savcenkov a plasat în Jurnalul de minerit (nr. 5, 1871, pp. 234-251) un rezumat lung din două dintre principalele articole ale lui Mendeleev despre legea periodică (articolele 2 și 6) (vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 749). -761). Doi ani mai târziu, Savchenkov a subliniat că ipoteza unității elementelor a primit un sprijin puternic datorită sistemului periodic al lui Mendeleev, dar această ipoteză nu a fost suficientă pentru a explica legea periodică. (Compară add. 2b, p. 381 din volumul principal). (Pagina 30)

Până la p. 77. Pentru o schiță a studiului comparativ planificat al litiului și beriliului, vezi Arhivele Științifice, vol. I, p. 18. (P. 31)

Accesați articolul 3

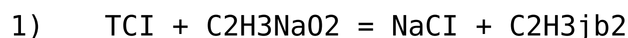
Principalul din art. 3 este o fundamentare solidă a poziției că volumele atomice ale corpurilor simple reprezintă o funcție fizică de natură periodică din greutatea atomică a elementelor ca argument. În acest sens, aici a fost finalizat studiul pregătitor al acelei „laturi a materiei” pe care Mendeleev a descris-o mai târziu drept „raportul volumelor compușilor similari de elemente” (Art. 15, p. 274 în volumul principal). Artă. 3 se bazează pe lucrările anterioare ale lui Mendeleev în acest domeniu și, mai ales, pe lucrarea sa de master (Anexele 2j și 2k).

Măsura în care solul a fost copt în 1869 pentru a aduce elemente chimice într-un sistem pe baza uneia sau alteia dintre proprietățile lor fizice și chimice poate fi judecată din unul dintre rapoartele citite la cel de-al 2-lea Congres al naturaliștilor ruși din august 1869, adică chiar la congresul la care Mendeleev a raportat studiul său despre dependența volumelor atomice de greutatea atomică (Art. 3). N. E. Lyaskovskii a făcut un raport de acest fel la Departamentul de Chimie (rezumatul raportului și al discursurilor despre acesta a fost

publicat în LRHO, vol. I, nr. 8 şi 9, p. 232-235); având în vedere interesul tuturor acestor lucruri pentru a înțelege situația în care s-a făcut descoperirea lui Mendeleev a legii periodice și se desfășura dezvoltarea ei ulterioară, rezumatul indicat este redat mai jos integral.

[231] „A patra ședință, 25 august. [232]. . . 3) Lyaskovskii a expus legea pe care a perceput-o, care determină energia relativă aparținând diferiților [233] membri ai anumitor grupuri naturale de elemente. Această lege, realizată de Lyaskovskii asupra grupului de halogeni, poate fi exprimată astfel: atunci când elementele au o funcție electropozitivă, atunci energia unui membru individual este mai mare, cu atât greutatea atomului său este mai mare (baridinamism) și vice. invers, când au o funcție electronegativă, atunci energia unui individ cu cât membrul este mai mic, cu atât greutatea atomului său este mai mare (kufo-dinamism); odata cu modificarea functiei membrilor grupului (alodinamism), se modifica si energia relativa a membrilor in conformitate cu legea indicata. Apoi au fost date două astfel de grupe naturale: cesiu, rubidiu, potasiu, sodiu, litiu și alta: bariu, stronțiu, calciu, magneziu. În ambele cazuri, rezultă că elementele superioare deplasează elementele inferioare din compuși, iar greutatea mai mare a atomului îi corespunde întotdeauna elementului care se deplasează; astfel, greutatea unui atom de cesiu este mai mare decât greutatea unui atom de rubidiu și așa mai departe.În consecință, în aceste grupe de elemente electropozitive, energia lor este direct proporțională cu greutatea atomului. Trecând în continuare la elementele electronegative, și anume în grupul halogenilor, rezultă opusul celui precedent: elementele cu o greutate atomică mare sunt supuse deplasării; deci, iodul este înlocuit de brom, bromul de clor.

După aceea, au fost prezentate mai multe considerații de către aceeași persoană cu privire la funcția atomilor care alcătuiesc moleculele elementelor. S-a exprimat că există cazuri de astfel de molecule în care polaritatea elementelor, constituenții lor sau acordarea electrică a atomilor este diferită; s-a dat un exemplu de apă, în care atomii de hidrogen, conform celor de mai sus, ar trebui reglați diferit, dacă numai datorită, de exemplu, faptului că, având în vedere acidul hipocloros, construit ca apa, în care se înlocuiește un atom de hidrogen. de clor, care joacă rolul de electronegativ în timp ce celălalt atom de hidrogen este electropozitiv. Pentru a confirma aceeași părere, sunt prezentate, printre altele, următoarele reacții:


1) TCI + C2H3NaO2 = NaCI + C2H3jb2


2) ZKN3O2 + PR3 = 3KRH2O2 + PH3.

Diferitele stări de spirit sunt marcate cu semne; în plus, prima ecuație exprimă, parcă, funcția metalică a iodului, [234] unde se află în a doua.

o parte a ecuației este într-o dispoziție electropozitivă. În acest caz, cu o schimbare a funcției atomului de iod, se schimbă și energia acestuia, aici iodul nu este deplasat de brom și clor, este posibilă doar deplasarea inversă. Este de înțeles, deoarece în exemplul dat, acordarea electropozitivă a elementului trebuie să respecte legea de mai sus față de acestea din urmă.

Aceste rapoarte au dat naștere unei serii de dezbateri foarte aprinse, după cum urmează:

H. N. Beketov exprimă opinia că deplasarea elementelor depinde: a) de greutatea atomului și b) de greutatea lui specifică. Comparând doar aceste două condiții împreună, devin de înțeles cazuri de represiune, direct opuse celor indicate de N. E. Lyaskovskii; deci, in grupa magneziului, zincului si cadmiului, elementul deplasant are o greutate atomica mai mica: zincul este deplasat de magneziu. La fel, argintul este înlocuit de cupru.

L. N. Shishkov, în confirmarea celor afirmate de N. E. Lyaskovskii, citează cazul deplasării argintului de către mercur, care are o greutate mai mare a unui atom.

A. N. Engelgardt atrage atenția asupra diferențelor în care elementele se află în stare liberă și, de asemenea, menționând faptul formării anhidroacizilor de către iod, seleniu, teluriu, siliciu, indică convergența cu manganul, acizii cromici și alți acizi metalici, ceea ce indică funcția lor metalică, în aceste cazuri.

D. I. Mendeleev nu este de acord cu concluziile referentului, pe baza următoarelor. Asemanând deplasarea elementelor cu dubla descompunere a sărurilor, legile acestora din urmă ar trebui extinse la prima, dar după Berthollet, dubla descompunere a sărurilor este supusă: a) influenței maselor și b) existenței reacții inverse. Așadar, acceptând paralelismul dintre deplasarea și dubla descompunere a sărurilor, în nici un caz nu se poate vorbi de deplasarea sodiului de către potasiu fără a spune în același timp contrariul și, prin urmare, nu pot exista tabele de deplasare; altfel, vom ajunge la negarea legii lui Berthollet, care, se pare, va fi prea îndrăzneață.

N. E. Lyaskovsky, referindu-se la cele spuse, spune că în cazurile pe care le citează, influența maselor este eliminată, deoarece se iau cantități echivalente; paralelismul și dubla descompunere[235] nu sunt negate deoarece moleculele sunt acceptate ca substanțe care interacționează. Referitor la alte cazuri, putem spune: fie nu știm cum să le aducem sub legea lui Berthollet, fie această lege nu este aplicabilă în cazul în cauză.

A. M. Butlerov consideră că substituția în particule complexe are loc treptat și, prin urmare, formarea unui anumit produs are loc adesea nu

din substanța originală, ci din produsul de substituție anterior. Această împrejurare explică suficient uşurinţa inegală,

din care provine primul și ultimul produs; prin urmare, se pare că nu este nevoie de explicații pentru a accepta polarități diferite.

Întrebarea pusă de Lyaskovskii a avut o anumită legătură cu raportul făcut de Mendeleev cu două zile mai devreme (23 august 1869) la a doua ședință a aceluiași Departament de Chimie a celui de-al doilea Congres al Naturaliștilor Ruși. Tabelul de elemente citat în acest mesaj (vezi Art. 3, p. 32 în volumul principal) a oferit și o explicație pentru faptele care au fost citate de Lyaskovsky; de fapt, proprietățile metalice ale elementelor (respectiv, proprietățile de bază ale oxizilor lor) din subgrupele principale cresc cu creșterea greutății atomice, în timp ce proprietățile nemetalice (respectiv, proprietățile acide ale oxizilor) scad. Pentru subgrupele secundare, dependența este inversă, cel puțin pentru partea stângă a tabelului din art. 3. Astfel, deja la întâlnirea din 25 august, Mendeleev a avut ocazia să explice, folosind sistemul său de elemente, de ce cesiul mai greu este mai activ decât rubidiul mai ușor și, în același timp, iodul mai greu este mai puțin activ decât bromul mai ușor și bromul este mai puțin activ decât clorul chiar mai ușor. În același timp, faptele indicate de Beketov ar putea fi explicate prin faptul că membrii subgrupurilor secundare prezintă o relație inversă, ca urmare a căreia cuprul mai ușor este mai activ decât argintul mai greu și magneziul mai ușor este mai activ decât zincul mai greu. Doi ani mai târziu (în art. 7) Mendeleev a scris cu o ocazie similară că sistemul său de elemente reflectă și raționalul conținut în doctrina electrochimică, care a fost susținută, în special, de Lyaskovskii. În manuscrisul art. 7 Mendeleev a scris: „. . . perioade. . . începe cu metale alcaline ascuțite și se termină cu halogenuri, care sunt ascuțite în natură chimică. Elementele acestor grupe au fost plasate de multă vreme la capetele sistemului de elemente de către electrochimiști, iar această coincidență a distribuției raționale a elementelor în funcție de greutatea lor atomică cu cea realizată, ghidată de considerații de cu totul alt fel, o prezint. aici ca una dintre dovezile clare ale naturaleței legii periodicității ”(Arhiva științifică, vol. I, pp. 376-378).

La următoarea (a cincea) ședință a Departamentului de Chimie a avut loc raportul lui N. N. Beketov asupra atomicității elementelor, care a avut o anumită legătură cu munca lui Mendeleev asupra cantității de oxigen din oxizi clorhidric și asupra atomicității elementelor, raportat la 2 octombrie 1869 la o şedinţă a RCS. Din motivul indicat, raportul lui Beketov este menționat în comentariile la art. 4 Comentariu la art. 3 poate servi ca § 1 al secțiunii III a cărții: BM Kedrov. Analiza filozofică a primelor lucrări ale lui D. I. Mendeleev despre legea periodică, ed. Academia de Științe a URSS, 1959.

La pagina 71. La notă. Articol de Lothar Meyer „Natura elementelor chimice în funcție de greutățile lor atomice”, din decembrie 1869”

- a fost publicată în volumul al VII-lea al Analelor lui Liebig pentru 1870 (cartea revistei cu acest articol a fost publicată în martie 1870). În textul articolului, L. Meyer a citat un tabel de elemente, care, în propriile sale cuvinte, „este identic în toate esențiale cu cel dat de Mendeleev”. Repetând prima și principala concluzie a art. 2 Mendeleev (vezi p. 30 în volumul principal), L. Meyer notează că „proprietățile elementelor în majoritatea cazurilor sunt funcții periodice ale greutății atomice: aceleași proprietăți sau similare se repetă atunci când greutatea atomică crește cu o anumită cantitate - mai întâi cu 16, apoi cu aproximativ 46 și, în final, cu 88-92 unități. În tabelul dat în articolul lui Meyer, în seria B = 11,0, Al = 27,3 și Ti = 202,7, este plasat și indiul cu greutatea atomică modificată (In = 113,4), ceea ce a fost implementarea indicației lui Mendeleev făcută în același articol. . 2 (p. 27 în volumul principal), unde se spune că în ceea ce privește elemente precum ytriu, toriu și indiu, există mari îndoieli cu privire la locul lor în sistem, întrucât aceste elemente au fost puțin studiate și greutatea lor atomică. cu greu a fost stabilit corect. Dar în legătură cu toriu și uraniu, L. Meyer nu a ținut cont de ceea ce a fost raportat de Mendeleev în octombrie 1869 la o ședință a RCS (vezi articolul 4), deși rezumatul acestui mesaj a fost publicat în corespondența lui W. Richter din De la Sankt Petersburg la Berichte la sfârșitul lunii octombrie 1869 (conform noului stil). Dar, punând indiul cu greutatea atomică modificată în grupa B - Al, L. Meyer a făcut în același timp o astfel de rezervă, ceea ce a indicat că a considerat modificarea greutăților atomice ale elementelor pe baza regularității descoperite la fi ilegal; Și-a încheiat articolul cu avertismentul: . . ar fi prematur, pe baza unor astfel de puncte de referință instabile, să se întreprindă o schimbare a greutăților atomice comune în prezent. Astfel, singura modificare introdusă de L. Meyer asupra greutăților atomice ale elementelor a fost anulată. Aceasta a mărturisit că L. Meyer nu numai că nu a descoperit legea periodică înainte de Mendeleev, dar chiar mai târziu, știind despre lucrările chimistului rus, nu a înțeles semnificația profundă a descoperirii făcute și nu a văzut în ea un nou, „strict stabilit” (în cuvintele lui Mendeleev) lege a naturii, pe baza căreia a fost posibilă modificarea datelor pur empirice determinate incorect. Mai târziu, în 1871 (add. 1c) și în 1880 (add. 3c), Mendeleev a atras atenția asupra acestei împrejurări foarte semnificative, răspunzând încercării lui L. Meyer de a-și atribui descoperirea legii periodice.

Articolul lui Meyer din 1870 a fost însoțit de un desen care exprimă în formă grafică dependența volumelor atomice de greutatea atomică a elementelor (ulterior acest desen a fost numit „curba Lothar Meyer”). Însăși ideea de a alcătui un astfel de program a fost exprimată de Mendeleev în timpul pregătirii concluziilor de la art. 2 (vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 28) și ® textul mesajului făcut în august 1869 (art. 3), dar primul grafic

Implementarea fizică a acestei idei îi aparține lui L. Meyer, care este remarcat de Meidel'ev. Se fac referiri la L. Meyer într-o serie de lucrări ale lui Mendeleev (în articolele 5, 6, 13, 14 și 15, pp. 59, 73-74, 230-231, 259, 314, 322-323 și 332), în ext. 1s și 2s, ibid., pp. 389-390, 396-405). (Pagina 48)

Articolul 4

Principalul din art. 4 este o justificare solidă pentru poziția că cea mai mare valență ("atomicitatea") a unui element dintr-un oxid care formează sare este o funcție chimică de natură periodică a greutății atomice a elementelor ca argument. În acest sens, studiul pregătitor al acelei „laturi a materiei” pe care Mendeleev a descris-o mai târziu drept „compoziția compușilor lor asemănătoare [elementelor]” este completat aici (Art. 15, p. 274 în volumul principal). Artă. 4 se bazează pe lucrările anterioare ale autorului pe aceeași problemă, și mai ales pe „teoria limitelor” sa (Anexa 4j și 4k). Artă. 4 a fost revizuită în detaliu în Berichte (vol. II, 1869, p. 553) de W. Richter. După ce a citat principalele prevederi ale articolului și subliniind că vorbim despre dezvoltarea ulterioară a sistemului de elemente chimice construit de Mendeleev, referentul și-a încheiat informația cu următoarele cuvinte adresate chimiștilor germani: „Cred că această formulare interesantă va nu întârzia să-ți trezești atenția” (vezi Arhiva științifică, vol. 1, p. 90). Numărul Berichte cu rezumatul lui Richter a fost publicat la sfârșitul lunii octombrie (O.S.), așa că L. Meyer nu ar fi putut ignora art. 4 Mendeleev, deoarece L. Meyer a datat primul său articol despre sistemul de elemente în decembrie 1870.

Problema valorii limită a atomicității elementelor și presupusul motiv al acestui fenomen a fost discutată de Beketov la cel de-al 2-lea Congres al Naturaliștilor Ruși, la care Mendeleev a vorbit și despre volumele atomice (articolul 3). După ce a studiat funcția fizică a greutății atomice, reprezentată de volume atomice, Mendeleev s-a orientat către studiul funcției sale chimice, care era în primul rând atomicitatea elementelor din hidrogen și mai ales din oxigen, și era tocmai cea mai mare, adică atomicitatea limită. . Mendeleev a fost pregătit pentru acest tip de cercetare prin lucrarea sa anterioară despre formele compușilor în legătură cu teoria limitelor (adăugarea 4j), care a apărut în 1861 ca o dezvoltare logică a lucrării anterioare a lui Mendeleev (teza de master) pe volume specifice. Această secvență de dezvoltare a subiectului cercetării științifice părea să se repete la un nivel nou, mai înalt, 8-13 ani mai târziu: la începutul drumului său științific, Mendeleev a trecut de la studiul unor volume specifice (adăug. 2j și 2k) în 1856 la studiu

forme limitative de compuși în 1861 (adăugarea 4j și 4k); în perioada de glorie a activității sale științifice, la punctul culminant al acesteia, în dezvoltarea legii periodice imediat după descoperirea sa, Mendeleev s-a orientat mai întâi la analiza volumelor atomice în dependența lor de greutatea atomică (august 1869), apoi a trecut direct la analiza atomicității limitative a elementelor pentru oxigen și hidrogen, din nou în funcție de aceeași greutate atomică.

Discursul lui Beketov pe această temă ar fi putut declanșa gândirea lui Mendeleev, care se mișca deja pe această cale, mai ales că a fost făcută la numai trei zile după ce Mendeleev, în același Departament de Chimie, a raportat rezultatul studiului său tocmai terminat al legii periodice din ea. latura fizică (adică în ceea ce privește volumele atomice) și a fost pregătit să continue dezvoltarea descoperirii sale din cealaltă, și anume, partea sa chimică. Un rezumat al raportului lui Beketov a fost plasat în ZhRHO (vol. I, paragrafele 8 și 9, 1869, pp. 235-236). În legătură cu cele spuse, este interesant să prezentăm aici integral acest rezumat.

[235]. A cincea întâlnire, 26 august.

H. N. Beketov a raportat:

1) Despre atomicitatea elementelor. Cel mai înalt grad de conectare a două corpuri unul cu celălalt, sau gradul ultim, a servit drept bază pentru doctrina naturii atomice a elementelor. Pe baza compușilor limită, în principal hidrogen cu diferite elemente, aceștia au fost împărțiți în diatomici, triatomici etc. Mulți chimiști au presupus că atomicitatea, sau, poate, coeficientul de conectivitate, este constantă; dar experiența nu susține această presupunere. Dintre toate elementele, poate că un carbon satisface această ipoteză, deoarece dă compuși echivalenti (din aceeași limită) cu hidrogen și clor, oxigen și sulf.

Abaterile de la această ipoteză, reprezentată de alte elemente, au fost explicate diferit pentru diferite cazuri: fie, de exemplu, prin acumularea de atomi poliatomici ținuți împreună într-o particulă (compuși ai clorului cu oxigen), apoi prin rolul diferit al elementelor în chimie. compuși (combinații de sulf cu metale și compuși ai sulfului cu oxigenul). Dar existența triclorurii de iod și a compușilor săi cu clorură de potasiu contrazice ambele explicații, deoarece în prima iodul este triatomic, iar în a doua potasiul este cinci atomic. Limitându-mă la aceste observații despre inaplicabilitatea în [236] a multor cazuri a prezentei doctrine a atomicității, voi încerca să subliniez posibilele motive pentru limitarea compușilor și, prin urmare, să arăt în ce măsură acest fenomen poate servi ca bază. pentru

doctrina atomicității, a cărei semnificație pentru dezvoltarea științei nu o resping. Motivele care determină limita combinării a două elemente pot fi de două feluri, pur geometrice și fizico-chimice. Primele depind

de forma particulelor, ceea ce permite atașarea doar unui număr cunoscut de particule dintr-un alt corp; acestea din urmă, care depind de proprietățile chimice ale materiei, sunt exprimate în primul rând prin cantitatea de căldură eliberată în timpul combinării. Cu cât două elemente, atunci când sunt combinate, pot degaja căldură, cu atât sunt mai capabile să se combine și conexiunea rezultată este mai puternică. Prin urmare, ne putem imagina că fragilitatea unei conexiuni posibilă prin analogie nu va permite să se formeze; de exemplu, să subliniem inexistența pentaclorurii de azot, ceea ce este posibil din punct de vedere geometric, deoarece există pentaclorură de fosfor și anhidridă de acid azotic. Inexistența pentaclorurii de azot devine clară dacă ne amintim că nici măcar în timpul formării triclorurii de azot nu se degajă căldură și că acest compus este cunoscut pentru fragilitatea sa. Deci, după părerea mea, cel puțin doi factori influențează limita conexiunii, și deci asupra atomicității elementelor. Prin urmare, este firesc ca atunci când o condiție, aparent constantă (forma particulelor), permite posibilitatea unei atomități nemodificate, o alta, în schimbare (energia chimică a compusului), prin influența ei modifică limita și, în consecință, atomicitatea în sine. Aceasta, de exemplu, explică de ce azotul și fosforul dau compuși de aceeași limită cu hidrogenul, în timp ce cu clorul primul ajunge doar la aceeași limită, în timp ce fosforul, fiind mai energetic în acest caz, atinge, după cum se știe, limita cea mai înaltă; acelasi lucru il vedem si in grupul asa numitelor metale de fier, in care limita de conectivitate cu oxigenul si clorul, si in consecinta atomicitatea, este in scadere, incepand de la crom si terminand cu nichel.

Mendeleev puțin peste o lună mai târziu (2 octombrie 1869) a dat, după cum știți, un răspuns diferit la întrebarea privind limitarea atomicității, arătând că, ca și alte proprietăți ale elementelor, aceasta este o funcție a greutății lor atomice și corespunde pozitia elementului in sistemul periodic. Aceasta a fost publicată în același număr al ZhRHO (numerele 8 și 9, p. 213), unde Mendeleev raportează că „cantitatea de oxigen care poate fi conținută în oxizi clorhidric este determinată de ordinea elementelor în funcție de dimensiunea { greutate} atomului lor". El a raportat despre variabilitatea valorilor atomice pentru diferite elemente chiar mai devreme (în martie 1869) în primul său articol despre legea periodică (vezi art. 2).

Comentariu la art. 4 poate servi drept § 2 al secțiunii III a cărții: BM Kedrov. Analiza filozofică a primelor lucrări ale lui D. I. Mendeleev despre legea periodică, ed. Academia de Științe a URSS, 1959.

Până la p. 21, În textul art. 4 (în vol. II ZhRHO, 1870, păstrat în biblioteca personală a lui Mendeleev), cuvântul „halogenuri” a fost înlocuit cu cuvântul „clor” de mâna autorului. Aparent, autorul a ținut cont de capacitatea clorului de a da un acid din compoziția HRO4, adică, în acest caz, acid percloric. (Pagina 57)

Accesați articolul 5

Principalul din art. 5 iar în imediat următoare art. 6 este dezvoltarea „Sistemului natural al elementelor”, în care a) toate elementele sunt în locurile lor naturale cu greutăți atomice corectate și b) este posibil să se facă presupuneri precise despre proprietățile elementelor încă nedescoperite. Prima dintre aceste realizări este dedicată art. 5, al doilea - în principal art. V.

Inițial (în toamna anului 1870), Mendeleev a conceput și a scris deja o schiță brută a articolului „Despre sistemul elementelor” (Arhivele științifice, vol. I, pp. 121-137), care acoperea întreaga gamă de probleme legate de la „Sistemul natural de elemente”. Dar apoi a împărțit-o în două articole separate (v. 5 și 6), în concordanță cu faptul că unul dintre ele (v. 5) s-a ocupat de problema schimbării greutăților atomice a unui număr de elemente, și mai presus de toate Ce , In și Ur, și într-un altul (v. 6), a fost dată o descriere a proprietăților elementelor încă nedescoperite.

Problema schimbării greutăților atomice ale Ur, In, Th, Ce și a sateliților săi Mendeleev a ajuns să se confrunte, se pare, la mijlocul anului 1870, după finalizarea lucrărilor pe această temă. 3 Fundamente ale chimiei. Manuscrisele descoperite de tabele de elemente cu corecții făcute fac posibilă reconstituirea imaginii acestei lucrări enorme realizate de Mendeleev (vezi arhiva Nauchny, vol. I, pp. 103-111).

Răspuns la art. 5 a fost publicat în Mining Magazine, Part II. Nr. 4, 1871, p. 128-129 (Arhiva științifică, vol. I, p. 747-748).

În ceea ce privește referirea lui Mendeleev la lucrarea chimistului ceh Brauner slava lui Dumnezeu asupra ceriului (Arhiva, vol. I, p. 54), vezi cartea: B. Kedrov și T. Chentsova. Brauner - un asociat al lui Mendeleev, ed. Academia de Științe a URSS, 1955.

La p. 446. Robert Bunsen a ajuns la determinarea capacității termice a indiului și, aparent, într-un mod direct, ocolind indicațiile teoretice făcute de Mendeleev cu un an și jumătate mai devreme pe baza legii periodice (vezi art. 2, Art. 3). Fiind un chimist experimental strict, Bunsen era neîncrezător în gândirea teoretică, așa cum s-a observat printre mulți naturaliști din Europa de Vest din acea vreme. Elevul său B. Brauner și-a amintit că atunci când o dată, în zilele tinereții sale (în anii 70 ai secolului al XIX-lea), a vorbit cu entuziasm despre sistemul periodic de elemente al lui Mendeleev, Bunsen i-a obiectat că o astfel de generalizare

Este posibil să compuneți câte doriți din datele digitale plasate în foaia de schimb (vezi „Dopisy Dimitri je J. Mendelejeva ceskému chemikovi Bohuslavu Braunerovi”, Praha, 1952). (cmp. 60)

Până la p. 448. Inițial, articolul a prezentat date nu numai pentru două serii (Rb Sr-Zr și Cs Ba-Ce), ci și pentru seria K Ca-Ti; apoi, în

manuscris, Mendeleev a tăiat ceea ce aparținea seriei K Ca-Ti (vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 154). Dar mai jos în text se regăsesc referiri la K, Cai și Ti: „Remarcând (vezi tabel) că în trecerea de la K, Rb la Cs sau de la Ca, Sr la Ba întâlnim baze mai energetice, va deveni clar de ce, trecând de la TiO_2 și ZrO_2 la CeO_2, trecem de la oxizi slab acizi la cei bazici. (Pagina 62)

Până la p. 450. Volumul 1002 al bibliotecii personale a lui Mendeleev conține bucăți de hârtie cu înregistrări ale studiilor experimentale ale lui Mendeleev privind capacitatea termică a Ce și Ba. Aceste materiale vor fi incluse în Arhiva Științifică, în curs de pregătire pentru publicare, vol. II. (Pagina 64)

Accesați articolul 6

Principalul lucru din articol, așa cum indică chiar titlul său, este o descriere a proprietăților elementelor care nu au fost încă descoperite, prezisă pe baza legii periodice.

În v. 1002 al bibliotecii personale a lui Mendeleev, după toate probabilitățile, planul general al art. 6 (Arhiva științifică, vol. I, p. 179). În același timp, a fost și un plan pentru cercetări ulterioare de către Mendeleev însuși.

Documente descoperite relativ recent în arhivele de la Leningrad, precum și jurnalul pe care Mendeleev a început să-l țină la 27 noiembrie 1870, adică cu două zile înainte de sfârșitul art. 6 mărturisesc faptul că Mendeleev intenționa personal să găsească exasiliconul pe care l-a prezis. La o zi după întâlnirea din 3 decembrie 1870, s-a adresat rectorului din Sankt Petersburg. Universitatea cu o scrisoare în care scria: „Dependența periodică pe care am observat-o între proprietățile și greutățile atomice ale corpurilor simple face posibilă prevederea existenței și prezicerea proprietăților unor corpuri simple încă nedescoperite, pe care le-am raportat la o întâlnire de urgență. al Societății Ruse de Chimie. Dorind să verific măcar o parte din concluziile exprimate în același timp, sunt nevoit să mă angajez în cercetări asupra unor minerale rare și, prin urmare, vă rog să contactați Institutul Minier și să cereți unele dintre mineralele disponibile în rezervele sale alocate pt. lucrare științifică ”(vezi Arhiva științifică, vol. 1, pp. 186-187). Un comentariu asupra acestui punct în lucrările lui Mendeleev poate servi drept articol, plasat în Sat. „Chimia elementelor rare”. Institutul de Chimie Generală al Academiei de Științe a URSS, vol. 1, 1954, p. 7—

17; notele de laborator făcute de Mendeleev în jurnalul său vor fi incluse în Vol. II al Arhivei Științifice a lui D. I. Mendeleev, care este în curs de pregătire pentru publicare.

Artă abstractă. 6 (împreună cu articolul 2), întocmit în 1871 de F. N. Savchenko, reprodus în Arhiva Științifică, vol. I, p. 745-761. În plus,

art. 6 a fost rezumat în detaliu de W. Richter ca mesaj dat la o ședință de urgență a RCS din 3 decembrie 1870 (publicat în Berichte, vol. III, 1870, pp. 990-992; reprodus în Arhiva Științifică, vol. . I, p. 188 -191). În ceea ce privește predicția ekasiliconului, rezumatul spune: „Previziuni interesante, dacă acest element ar putea fi cu adevărat descoperit! Calea către aceasta ar fi indicată prin proprietăți presupuse a priori.

Comentarii la art. 6, pot servi următoarele materiale de arhivă referitoare la momentul redactării sale: a) o ediție litografică a unui curs de prelegeri de chimie, pe care Mendeleev l-a citit, se pare, la Cursurile superioare pentru femei în anul universitar 1870/71 (add. Zp); o parte din prelegeri s-a susținut în noiembrie-decembrie 1870, adică chiar în momentul în care art. 6; aceste prelegeri sunt tocmai consacrate prezentării „Sistemului natural de elemente” (Arhiva științifică, vol. I, pp. 233-276). De interes deosebit sunt două tabele: unul întocmit cu puțin timp înainte de dezvoltarea Sistemului Natural (ibid., p. 236), celălalt, aparent, imediat după dezvoltarea acestuia (ibid., p. 275), precum și un grafic reprezentarea dependenței volumelor atomice de greutățile atomice (ibid., p. 271); (vezi f. 22 și 25 din ext. Zp): b) jurnalul menționat mai sus; titlul său „Sistemul natural al elementelor” indică direct legătura sa cu v. 6.

Până la p. 26. Vezi add. 4o. (Pagina 70)

Până la p. 27. Aparent, N. Bauer este student la chimie la Universitatea din Sankt Petersburg, care a lucrat sub conducerea lui Mendeleev. (Pagina 71)

Până la p. 33. Lucrările lui K. K. Klaus referitoare la chimia metalelor de platină au fost publicate în seria Classics of Science (Editura Academiei de Științe a URSS, 1954). Referințe la Klaus se găsesc și în alte lucrări ale lui Mendeleev (Art. 7 și Ap. 2b, pp. 107 și 380 în volumul principal). (Pagina 77)

La p. 38. Procesul-verbal al ședinței din aprilie a RCS spune: „G. Gustavson, descriind condițiile de obținere a clorurii de bor din anhidrida borică și pentaclorură de fosfor, raportează că alți compuși cu halogen fosfor nu acționează asupra anhidridei borice și indică analogii între bor, siliciu și carbon ”(ZhRHO, vol. II, numărul 5 și 6, 1870, p. 129). În articolul „Despre compușii halogenuri ai borului” (ibid., pp. 178-181). Gustavson a scris: „Asemănarea strânsă a borului cu carbonul în această privință este evidentă: este suficient să menționăm că recent

clorură de carbon prin acțiunea pentaclorurii de fosfor asupra sulfurei de carbon, prin urmare, într-o manieră foarte asemănătoare cu cea descrisă tocmai pentru extracția clorurii de bor. . . este clar că analogia elementelor va apărea într-o formă diferită dacă luăm în considerare nu compușii halogen, ci compușii cu hidrogen, care sunt

opuși acestora. Aici nu pot decât să subliniez că tabelul de elemente propus de D. I. Mendeleev exprimă clar ambele laturi opuse ale naturii elementelor menționate. O dovadă că borul în acest ultim aspect este mai departe de carbon decât de siliciu, găsesc în faptul că hidrogen borul este încă necunoscut și nu se formează în acele condiții în care ar fi posibil să ne așteptăm la formarea lui ”(acolo la fel, pag. 180).).

Continuând aceste lucrări, Gustavson a ajuns la descoperirea despre care vorbește Mendeleev în Artă. 6, precum și art. 7 (p. 175 în volumul principal). (Pagina 83)

Până la p. 43. Mendeleev folosește un termen dublu pentru a desemna asemănarea elementelor dintr-o serie și grup: „atomanologie” și „atomologie”. Ambii termeni sunt identici unul cu celălalt. (Pagina 88)

Până la p. 45. În caietul lui Mendeleev, există o foaie cu o înregistrare a diferitelor cuvinte sanscrite, din care a selectat nume pentru elemente care nu au fost încă descoperite (Arhiva științifică, vol. I, p. 179). (Pagina 91)

La p. 53. Nota că este prezent ilmeniu, posibil ecasiliconul căutat, a fost făcută se pare în timpul corecturii. Pe pagina 6 din jurnalul menționat mai sus, există o mențiune: „Ilmeniu-ul lui Herman nu este altceva decât ekasilitium? 1 ianuarie 1871" (Vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 627). (Pagina 98)

Accesați articolul 7

Principalul din art. 7 este că literalmente toate aspectele dreptului deschis, cele mai importante aplicații ale sale, sunt dezvoltate și acoperite sistematic în ea.

În 1877, extrase din art. 7 au fost publicate în tri-lunarul științific englezesc. Cu această ocazie, pe prima pagină a retipăririi art. 7, țesut în volumul 1011 al bibliotecii sale personale, Mendeleev a scris: „Există un extras bun în The Quarterly Journal of Science. W. Crooks, nr LV, iulie 1877 sub titlul The Chemistry of the Future. Fără semnătură”.

Titlul original al art. 7 (în rusă), inclusiv prepoziția „pentru”, nu a fost întâmplător la Mendeleev. A folosit expresia potrivită. și în alte lucrări, precum art. 13 (vezi p. 215 în volumul principal) pentru „validitate periodică pentru elemente chimice”.

Biblioteca „Runivers1”

Comentarii la articolul principal 7

463:

Prepoziţia „pentru” este folosită în acest caz în sensul prepoziţiei „y”. Cu toate acestea, acest lucru poate suna oarecum ambiguu, deoarece poate da impresia că legalitatea periodică nu este inerentă elementelor chimice în sine, ci este introdusă de cineva din exterior, inventat. pentru ei. Este posibil ca din aceste motive, Mendeleev, în editarea

finală a art. 7 a abandonat formularea originală a titlului său și a omis din el prepoziția „pentru”.

La scrierea art. 7 Mendeleev a început, se pare, în februarie 1871, imediat după finalizarea lucrărilor la ultimul (al patrulea) număr al Fundamentals of Chemistry. După cum se menționează în nota de la ext. 1c, el a intenționat mai întâi să dea un articol general despre lucrarea sa privind legea periodică (pentru a informa corect și complet chimiștii străini despre acest subiect). S-a stabilit că temeiul unui astfel de articol general și în același timp final ar fi trebuit să fie art. 2, revizuit în conformitate cu ultimele sale realizări și tradus în germană. Pe coperta unui tipărit separat al art. 2, găsit în arhiva lui Mendeleev, a conturat planul unui astfel de articol general, începând cu cuvintele „Legea periodicității}”, care, aparent, ar fi trebuit să-i servească drept titlu (vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 309). -310). Textul art. 2 a fost editat în conformitate cu acest plan, completat cu date noi, iar datele învechite până în 1871 au fost omise (vezi ibid., pp. 311-327). Se pare că, în martie 1871, Mendeleev a decis să separe din articolul său general despre legea periodică o notă referitoare la problema prioritară [add. 1s]. Ca urmare a lucrărilor ulterioare, art. 7 a crescut în domeniul de aplicare și a depășit cu mult domeniul de aplicare prevăzut inițial al art. 2, completat și tradus în germană.

Mendeleev a găsit în articolul său publicat. 7 o serie de greșeli de tipărire, o listă completă a cărora a notat-o pe ultima pagină a tipăritului țesut în vol. 1011 al bibliotecii sale personale (vezi D. I. Mendeleev. Materiale noi despre istoria descoperirii legii periodice, 1950, p. 83 și f. 10; Arhiva științifică, vol. I, p. 517). O parte din această listă a fost publicată în Liebig's Annalen Suppl., VIII, No. 2, 1872. Art. 7 toate aceste greșeli de scriere au fost corectate.

Comentariu la art. 7 poate servi ca secțiunea a IX-a a cărții: BM Kedrov. Analiza filozofică a primelor lucrări ale lui D. I. Mendeleev despre legea periodică, ed. Academia de Științe a URSS, 1959.

La p. 138 I. G. Gladstone, în articolul său „On the Relationships between the Atomic Weights of Analogous Elements” (Phil. Mag. (IV), vol. 5, 1853, pp. 313-320y, a aranjat toate elementele într-un singur rând. după mărimea lor.greutăţile atomice;dar aşa

întrucât a operat cu vechile numere Berzelius, nu a reușit să descopere repetabilitatea proprietăților sau vreo regularitate deloc. Se fac referiri la Gladstone (Gladstone) în alte lucrări ale lui Mendeleev: în art. 13, 14 și 15 (p. 211, 259 și 314 în volumul principal) și în add. 1s (ibid., p. 387)

J. P. Cook (1854) a aranjat toate elementele în șase rânduri (corespunzând grupărilor naturale), iar pentru fiecare rând a selectat

o formulă empirică care exprimă greutățile atomice ale elementelor incluse în acest rând (grup). Primul rând a inclus halogenuri și cian (CN); în al doilea, S, Se, Mo, Te, V, W și Ta; în al treilea - N, P, As, Sb, Bi (în plus, oxigenul a intrat în toate cele trei rânduri); în al patrulea - C, B, Si; în al cincilea, majoritatea metalelor; în al șaselea - H și metale alcaline. Cook este menționat și în art. 13 și ext. 1c (p. 211 și 387 în volumul principal).

P. Kremere a apărut în Analele din Poggendorf (vol. 85, 1852, p. 262) cu un articol în care se remarca că greutățile echivalente ale multor elemente incluse în același grup natural arată o diferență de ordinul a opt unități. , iar pentru unele metale (magneziu, calciu, fier) sunt egale cu produsul lui 4 cu un număr impar (Ca = 20 = 4 X 5), iar pentru unele nemetale (oxigen, sulf, fosfor, seleniu etc. .) sunt egale cu produsul lui 4 cu un număr par (O = 8 = 4χ2). Se fac referiri la Kremers și în alte lucrări ale lui Mendeleev: în art. 13, 14 și 15 (vezi p. 211, 259 și 314 în volumul principal) și anexă. 1c (ibid., p. 387). (Pagina 106)

La p. 139. O referire la același loc din opera lui A. Strecker se face și în art. 13 (p. 212-213 în volumul principal). Este interesant de observat că, în relație cu o altă lucrare anterioară a lui Strekker („A Brief Textbook of Organic Chemistry”, tradus, St. Petersburg, 1856), Mendeleev a scris în recenzia sa: „Unul dintre deficiențele importante ale manualului lui Strekker este claritatea prevederilor și legilor, care nu este caracteristică științelor naturii. Numai în științele pur abstracte – în logică și matematică – sunt posibile și există legile imuabile, formule de precizie completă. Deoarece introducerea unui sistem natural (în loc de unul artificial) a avansat în mod semnificativ toate științele naturii, a devenit clar că o împărțire simplă din punct de vedere logic nu este deloc în acord cu natura, unde nu există granițe ascuțite în nimic. Strucker nu a încercat să ducă această idee în manualul său. . . Doar în câteva cazuri, luând în considerare un grup cunoscut de corpuri, el descrie proprietățile lor generale, dar rareori leagă corpuri similare din diferite grupuri ... studiate - până la sfârșit, pentru a pune cap la cap ceea ce are una sau mai multe caracteristici similare.Un sistem complet lipsit de naturalețe ”(Soch., vol. XV, pp. 154-155). După cum vedem, aici Mendeleev este un critic

forjează Strecker dintr-o poziție de principiu pentru aceleași neajunsuri care erau caracteristice sistemelor artificiale de elemente anterioare (vezi articolele 2 și 7, pp. 10-14 și 125-126 în volumul principal). (Pagina 106)

Până la p. 146. În manuscris și articol tipărit era: Fe, Ni, Co, așa cum era în unele din înregistrările originale și așa cum se lasă mai jos, în tablă. Această greșeală a fost corectată aici. (Pagina 112)

La p. 147. Într-o serie de cazuri, Mendeleev în loc de cuvântul „membri” (serie) pitpet „numerele”, corectând acest lucru uneori în viitor. Aici, după semnificație, ar trebui să fie „membri”, dar nu „numere”, ceea ce a fost corectat de redactori. (Pagina 113)

La p. 151. În amprenta art. 7, plasat în v. 1011 al bibliotecii personale a lui Mendeleev, pe masă. 2 Mendeleev a făcut un calcul cu un creion: între S \u003d 32, Se \u003d 78 și le \u003d 125, el a notat diferențele de greutăți atomice: 46 și 47. După ce a prins cursul creșterii acestei diferențe (de fiecare dată crescând cu 1), Mendeleev a adăugat la 125 (greutatea atomică Te) numărul 48 (mărește diferența cu încă 1) și a primit numărul 173 ca greutate atomică estimată a eca-teluriului. (Pagina 116)

Până la p. 161. Cele cinci aplicații enumerate ale legii periodice corespund celor cinci secțiuni ale art. 7 (al doilea până la al șaselea).

Inițial, în textul manuscrisului, mai existau trei aplicații ale legii: a) la compușii moleculari, b) la polimerul compușilor anorganici și c) la studiul proprietăților fizice ale corpurilor simple și complexe. Acest loc a fost urmat inițial de o notă: „Ultimele trei capitole vor intra într-un articol special (pentru completarea căruia lipsesc unele fapte și observații), pe care îl voi prezenta după terminarea unora dintre observațiile pe care le-am început”. Mendeleev a șters apoi toate acestea din articolul său, transferându-le din textul său într-o singură notă generală. Din această notă rezultă că Mendeleev a avut inițial intenția de a scrie un articol special care să acopere trei aplicații suplimentare ale legii care nu au fost incluse în art. 7· Dar la sfârşitul articolului său din vara lui 1871, autorul s-a limitat la a sublinia că va expune separat aceste întrebări suplimentare. În a doua jumătate a anului 1871, a făcut o încercare de acest fel - de a termina lucrarea pe care o începuse mai devreme (vezi art. 8 și add. 2i, 21 și 2sh). (Pagina 124)

Până la p. 162. Traducătorul (Vreden) a rearanjat adesea cuvinte individuale în textul articolului tradus. În astfel de cazuri, editorii au păstrat textul original al originalului rus. (Pagina 124)

la p.

în caz contrar, se dezvăluie printr-o indicație a legăturii acestui concept cu legea periodică (cu această ocazie pot servi comentarii: colecția „D. I. Mendeleev's Periodic Law and its Philosophical Significance”, 1947, la „Philosophical Notes”, Nr. 1. , 1946 şi nr. 6, 1953). (Pagina 126)

La p. 165. Ca în art. 6, Mendeleev folosește aici doi termeni ca* sinonim: „atomic-analogic” și „atomic”. Vreden le traduce peste tot

prin „atomo-analogice”. Editorii au păstrat aici ambii termeni în conformitate cu originalul scris de mână. (Pagina 127)

Până la p. 166. Formula BeO_3 pentru compușii grupării de azot (gr. V) nu este adecvată. Aparent, aceasta este o greșeală de tipar și ar fi trebuit să fie folosit BeO_2 în loc de BeO_3. (Pagina 127)

Până la p. 167. ZrO_2 a fost folosit în loc de ZnO (?) în manuscris și în articolul publicat. În lista greșelilor și corecțiilor, Mendeleev a notat și acest lucru, care a fost luat în considerare de editori. (Pagina 128)

La p. 168. Referitor la izomorfismul compușilor fluor Ti, Nb și W (situați în diagonală în sistemul de elemente), Mendeleev a făcut un raport special* în august 1871 la cel de-al 3-lea Congres al Naturaliștilor Ruși, unde în loc de compuși Ti, el a citat compuși analogi Zr (vezi anexa 2i). (Pagina 129)

Până la p. 173. În manuscris și în articolul tipărit, în loc de „kick” cu semn de întrebare, era „zirconiu”. Mendeleev a făcut o corecție corespunzătoare în lista greșelilor de scriere, care a fost luată în considerare de redactori. (Pagina 132)

Până la p. 180. În manuscris și în articolul tipărit sunt date p. 281-285. II din Fundamentele chimiei, dar pe aceste pagini nu există un text corespunzător referinței. Acest text se află la pp. 581-585 (vezi secțiunea „Sărurile acidului fosforic. Acidul fosforomolibdic” din capitolul 13 „Fosforul”, vol. XIV). Comparând compușii de uraniu cu compușii de molibden și wolfram, Mendeleev explică:

„Această comparație devine deosebit de clară odată cu modificarea greutății atomului de uraniu, pe care am propus-o la p. 383 (vezi add. 4o. - Ed.); dublând ponderea uraniului, obținem aceeași formulă pentru oxidul de uraniu ca și pentru anhidrida de molibden și ar trebui să fie atribuite, judecând după sistemul plasat la începutul acestui volum (vezi Ap. Ia, insert. - Ed.), la un grup -elemente”. (Pagina 137)

La p. 194. Vezi add. 4o. (Pagina 148)

Până la p.

nye metale, precum și Ti, Y și alte elemente. Aceste materiale vor fi incluse în Volumul II al Arhivei Științifice. Vezi și sfârșitul scrisorii către Erlenmijr (Arhiva științifică, vol. I, p. 707). (Pagina 149)

La p. 196. În articolul tipărit, după cuvântul „așteaptă” se adaugă „în rânduri”. Acest lucru creează o oarecare ambiguitate, deoarece elementele nedescoperite erau așteptate, desigur, nu numai în serie, ci

simultan în grupuri. Prin urmare, aici se păstrează textul manuscrisului. (Pagina 150)

Q În articolul publicat, cuvântul „chiar” este omis, în timp ce aici vorbim despre elementele lipsă ale gr. Eu chiar vâslesc. Prin urmare, aici se păstrează textul manuscrisului. (Pagina 150)

Până la p. 197. În articolul publicat, nu „ekabor” este subliniat, ca în manuscris și așa cum trebuie, ci cuvântul „unu”. Aici este lăsat așa cum a fost în manuscris. În general, editorii au încercat să păstreze și acele subliniere care au fost făcute în manuscris, dar apoi nu au fost transferate în traducerea germană, precum și cele care au fost făcute în traducere, deși au lipsit în manuscris. (Pagina 150)

Până la p. 199. În locul cuvintelor „adică” în traducerea germană este „din moment”. Acest lucru schimbă semnificativ sensul frazei: în manuscris, un volum de aproximativ 15 pentru EB este afișat ca o consecință a faptului că greutatea sa specifică este de aproximativ 3,0. În traducere, dimpotrivă, volumul acționează ca bază pentru determinarea greutății specifice. Aici este lăsat așa cum a fost în manuscris, deși expresia „pentru că”, și nu „adică” este mai exactă: la urma urmei, mai întâi Mendeleev a determinat valoarea volumului atomic și abia apoi a derivat valoarea estimată a specificului. gravitația din ea. (Pagina 152)

Până la p. 200. În articolul german, aici se subliniază nu doar „ekaaluminiu”, despre care se discută chiar acum, ci și „ecasilicon”, despre care este menționat puțin mai târziu, unde este subliniat în manuscris. (Pagina 153)

® Când traduceți cuvântul „ei” este descifrat ca „Ea și Es”. (Pagina 153)

® În articolul publicat, cuvintele „de înțeles din asta” sunt descifrate astfel: „urmează din următoarele analogii”. (Pagina 153)

Până la p. 201. În articolul publicat, numărul „4,7” este urmat de o notă plasată în volumul principal de la p. 154 la cuvântul „formă”. (Pagina 153)

În jurnalul său, referitor la ilmnorutil, Mendeleev a scris: „După” Koksh (arov) ud. în {eu} 5.0 - de ce? Obișnuit = } 4,2". Acest jurnal va fi publicat în Volumul II al Arhivei Științifice a lui D. I. Mendeleev. (Pagina 154) 30*

æ În articolul german, această notă urmează numărul 4.7, care apare la p. 153 în volumul principal. (Pagina 154)

Până la p. greutate 0,96”, așa cum era în manuscris, stă „va fierbe la 160 ° și va avea ud. greutate aproximativ 0,96". (Pagina 155)

La p. 206. Mendeleev are în vedere, în primul rând, următoarele lucrări: W. Prout. Despre relația dintre greutatea specifică a corpurilor în stare gazoasă și greutățile atomilor lor (1815); propriul său, corectarea unei erori din articolul „Despre relația dintre greutatea specifică a corpurilor în stare gazoasă și greutățile atomilor lor” (1816); Zh. S. Stas. An Inquiry into the Reciprocal Relations between Atomic Weights (1860); C. Marignac. Comentarii la articolul lui Zh. S. Stas „Investigații privind relațiile reciproce dintre greutățile atomice”. Aceste lucrări au fost retipărite în Advances in Chemistry, vol. IX, nr. 2-3, 1940, p. 285-303. În plus, în 1865, Stas a publicat lucrarea „New Research on the Laws of Chemical Proportions, on Atomic Weights and Their Mutual Relations”, în care a continuat să fundamenteze ideea imposibilității reconcilierii valorilor fracționale dovedite experimental. a greutăților atomice cu ipoteza lui Prout.

Mendeleev a scris despre ipoteza Prout și lucrările lui Stas și Marignac cu privire la verificarea acesteia în art. 13 (pag. 219 în volumul principal), ext. 2c (ibid., p. 392), ext. Id (ibid., p. 410), ext. 4f (ibid., p. 451-452), ext. 6p (p. 241-245 din acest volum) și altele (p. 157)

La p. 207. Aici Mendeleev a formulat predicții referitoare la domeniul viitoarei fizicii nucleare (cf. add. 2b). Un comentariu la acest pasaj poate fi articolul „Critica de D. I. Mendeleev a principiului mecanicist al aditivității în chimie” (Uspekhi khimii, vol. XXI, numărul 8, 1952, pp. 969-987). (Pagina 158)

La p. 209. Pasajul citat în nota la acest loc (p. 705 în volumul principal) prezintă interes deoarece aici, în aplicarea legii periodice, ideea a două tipuri de sărituri (modificări calitative).) cauzate de modificări cantitative ale greutății atomice se formulează: a) curgând brusc, ca trecere de la 1 la 2 etc., și b) curgând treptat, unde o mică modificare a greutății atomice implică nu o schimbare bruscă, ci, în consecință, o modificare nesemnificativă în c. valoarea acestei proprietati. Mendeleev desemnează prima funcție prin y, a doua - prin (pag. 159)

La p. 210. În marginile paginii amprentei sale, autorul a făcut o notă cu privire la greutatea atomică a telurului, presupunând că Te conține un amestec de <7%) ecateluriu: „7% din primul analog al Te sau Ekatell = 173". Această postare este despre

Zana cu calculul facut in tabel. II (vezi nota din volumul principal, la p. 151). Mai târziu, în 1895, Mendeleev a revenit la ideea că anomalia în greutatea atomică a Te (Te are mai mult decât cea a iodului) se datorează amestecului cu Te a unui element mai greu, foarte apropiat ca proprietăți de Te (articolul 13, 229 în volumul principal, cca.). (Pagina 161)

Până la p. 221. Comentarii la secțiunea 6 din art. 7 poate servi: a) Corespondența lui Mendeleev cu Erlenmeyer în toamna anului 1871 privind întreaga artă. 7 și secțiunea 6 a acesteia în special (Arhiva științifică, vol. I, p. 703-708 și nota, la p. 709-722); b) două schițe, scrise, aparent, la mijlocul sau în a doua jumătate a anului 1871: „Experiența în teoria constanței formelor chimice” și o notă despre formele compușilor și omologarea (ibid., p. 675). -677); c) Prelegeri de chimie organică, susținute de D. I. Mendeleev la Institutul Tehnologic în 1868 (add. 2p și vol. XV, p. 333-398); d) prezentare la Consiliul de la Sankt Petersburg. universitate, privind A. M. Butlerov (vol. XV, p. 295-297).

Secțiunea 6 din art. 7, cu o claritate deosebită, reflectă dezvoltarea teoriei lui Mendeleev a limitei compușilor chimici, prezentată de acesta încă din 1861 (adăugarea 4j și 4k); Mendeleev a asociat pentru prima dată această teorie cu legea periodică în octombrie 1869 (articolul 4). O dezvoltare ulterioară a acestor idei este o lectură la Royal Society în 1889 (add. Ih).

Opinia larg răspândită că Mendeleev a fost un oponent fundamental al teoriei structurii chimice a lui Butlerov este eronată. Mendeleev a fost un oponent al ideilor simplificate, grosolan mecanice, despre legăturile rigide și imobile dintre atomi, ca niște tije mecanice, pe care se presupune că atomii sunt „puși”. Această concepție greșită despre valența (sau atomicitatea) elementelor a rezultat din teoria unilaterală a tipurilor și a condus la recunoașterea constanței valenței (Kekule). Spre deosebire de astfel de vederi pur statice, Mendeleev dezvoltă viziuni dinamice, insistând pe valența variabilă a elementelor. Aceste puncte de vedere, precum și accentul repetat al lui Mendeleev pe non-aditivitatea proprietăților întregului (compus, moleculă) în raport cu proprietățile părților sale constitutive, datorită prezenței influenței reciproce a atomilor care alcătuiesc moleculă, apropie opiniile lui Mendeleev de opiniile lui Butlerov cu privire la cele mai fundamentale probleme ale chimiei teoretice. Prin urmare, ar fi greșit, pe baza afirmațiilor individuale ale lui Mendeleev îndreptate împotriva teoriei atomicității, să tragem o concluzie grăbită că el a fost un oponent fundamental al teoriei structurii chimice. El se considera, așa cum i-a scris lui Erlenmeyer despre aceasta, mai probabil să fie un susținător decât un oponent al acestei teorii (vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 706). (Pagina 161)

La p. 217. Aici Mendeleev, în contrast cu ideea unei conexiuni în lanț

Studiul atomilor de oxigen din oxizii elementelor multivalente propune ideea unui atom central al unui element oxidat, care este conectat direct cu toți atomii de oxigen care formează molecula de oxid. Când a fost aplicată compușilor moleculari (complexi), această idee a fost o anticipare a ideilor moderne despre structura compușilor complecși

(vezi add. 21 și secțiunile corespunzătoare din partea a 2-a a ediției I a Fundamentelor chimiei). (Pagina 165)

Până la p. 220. Aici autorul își dezvoltă părerile cu privire la analogia dintre compușii C și Si, pe care a prezentat-o încă din 1856 (ap. 2k). Mendeleev a preluat datele pentru tăblița corespunzătoare dată pe această pagină din diferite notițe ale sale, în special cele făcute în caietul său de lucru (Arhiva științifică, vol. I, p. 569 și 584) și mai ales pe o bucată de hârtie separată, care este lipit în t .1002 al bibliotecii sale personale (ibid., p. 524). (Pagina 168)

Pentru intrarea despre compușii moleculari la care se face referire în nota*, a se vedea ext. 21. (pag. 168)

Pana la p. 221. Pentru polimerizarea mentionata in nota*, vezi add. 2sh. (Pagina 169)

La p. 222. Aici se exprimă ideea legăturii dintre principiul chimic al substituţiei şi principiul mecanic al egalităţii de acţiune şi reacţie. Mai târziu, această idee a fost dezvoltată de Mendeleev în comunicarea „On the Law of Substitution” (ap. 2i) și mai ales în London Reading at Royal Institution (ap. Ih). (Pagina 169)

Până la p. 225. Această notă a fost mutată în textul articolului tipărit. Vezi ext. 21 (pag. 172)

La p. 227. Aici, ca și în alte locuri, art. 7, traducătorul transferă cuvinte individuale și expresii întregi de la o frază la alta, precedându-l sau urmând-o. Astfel, în fraza anterioară, el înlocuiește cuvintele: „trebuie studiate și generalizate” cu un alt text, transferat din această sintagmă, și anume: „merită exact același studiu comparativ”; în conformitate cu aceasta, el omite din această sintagmă cuvintele: „calea sigură a studiului comparativ, pe care am încercat să o urmez” și le înlocuiește cu o expresie scurtă: „direcția sigură luată mai sus”. (Pagina 174)

Aici, în retipărirea sa a art. 7, după cuvintele: „ne va conduce mai devreme la scopul pe care chimiștii se străduiesc să-l atingă”, a adăugat autorul: „decât în disputele despre constituție}, care este principalul} conținut al actualelor} teorii chimice {ich} { s}». (Pagina 174)

Treci la articolul 8

Principalul lucru în art. 8 este de a distinge între peroxizi și oxizi superiori formatori de sare, abordând distincția dintre ambele concepte din punctul de vedere al legii periodice.

O schiță a primei părți a art. 8 (Arhiva științifică, vol. I, p. 559-560).

Din art. 8 este legat de raportul de mai târziu al lui Mendeleev despre acidul supersulfuric al lui Vertlo (vezi add. 2i).

Accesați articolul 9

În ceea ce privește conținutul și caracterul general al acestuia, art. 9 se alătură de fapt lucrărilor legate de etapa următoare (lucrarea lui Mendeleev asupra legii periodice, în centrul căreia era sarcina verificării experimentale a acestei legi și a aprobării ei în știință. Aparent, inițial • articolul 9 a fost scris ca o completare la o altă lucrare, pentru că a început cu cuvintele PS (post scriptum).

Notele de la pp. 699-700 din Vol. I al Arhivei Științifice pot servi drept comentariu asupra acesteia.

® În marginea copiei sale personale a Jahresbericht-ului, împotriva acestor date, Mendeleev a scris: „Această extragere este eronată”. (Pagina 183)

La articolul 10

Rammelsberg este un proeminent mineralog german, chimist analitic, specialist în metale rare. Chimiștii din acea vreme au luat în considerare opinia sa și, prin urmare, atitudinea lui negativă față de opiniile lui Mendeleev despre ceriu și o neînțelegere clară a semnificației legii periodice ar putea avea un efect negativ asupra chimiștilor, încetinind recunoașterea acestei legi și aprobarea ei în știință. Această împrejurare l-a forțat pe Mendeleev să vină cu un articol de răspuns. În același timp, Mendeleev a aplicat o tactică interesantă, care a fost foarte avantajoasă în controversele științifice: s-a angajat să demonstreze și să dovedească cu brio că toate argumentele adversarului său împotriva legii periodice și consecințele care decurg din aceasta, de fapt, dacă sunt corect interpretate, se transformă în argumente pentru această lege și că în practică, ele confirmă (și în niciun caz infirmă) consecințele deduse din legea periodică; printre altele, ele confirmă necesitatea de a accepta greutatea atomică modificată a ceriului (Ce = 140) în locul celei anterioare (Ce = 92), asupra căreia a insistat Rammelsberg. Astfel, autoritatea lui Rammelsberg, care ar putea fi folosită în detrimentul legii periodice, pe lângă voința lui Rammelsberg însuși

Berg a făcut recurs în favoarea acestei legi. Atât de strălucit, Mendeleev a început o nouă etapă în dezvoltarea legii pe care a descoperit-o - etapa aprobării acesteia în știință și transformarea ei într-un adevăr verificat în practică.

În articolul german, subtitlurile scriu: „Obiecția lui D. Mendeleev” (a fost făcută o notă de subsol la articolul lui Rammelsberg). „Primit la 19 aprilie 1873”.

Până la p. 120. Aici, în nota din articolul rus, a existat o greșeală de tipărire (era: „cea mai înaltă stare de oxidare”). (Pagina 185)

® Notă* Vezi art. 7, p. 114 și 144-145 în volumul principal. (Pagina 186)

Până la p. 121. După cuvântul „orange” din traducerea germană, cuvântul „six-membered” este introdus între paranteze. Aparent, aceasta se referă la formula Ce_5O_6 (cu 6-O) adoptată de Rammelsberg. În el. greșeală în traducere: vm. Ce_5O_6 valorează Ce_5O_3. (Pagina 186)

La p. 124. În articolul german, această notă** este împărțită în două, iar în noua ediție a doua notă scrie:

„Concordanța formulei mele cu datele lui Rammelsberg crește și mai mult dacă luăm Ce = 140<, care, conform legii periodice, îi corespunde mai bine decât 138> (Lieb. Ann. Supp. VIII -187, <Tabele). 1 și 2>), deoarece atunci se calculează: 19,5 Ash20, 50,0 = SO_3, 21,5 CeO_2 și 9,0 H_2O, eroare medie = zt0,18. <Presupun că capacitatea acestei sări de a cristaliza bine va servi drept mijloc convenabil pentru a obține ceriu pur și a determina ^ greutatea atomică a acesteia>. (Pagina 191)

La p. 125' În articolul german, formula Cө2O2X4 este omisă. (Pagina 192)>

Până la p. 126. În articolul german, această frază este plasată două paragrafe mai jos. (Pagina 193)

În traducerea germană, aici se face referire la Annalen a lui Liebig, Suppl. VIII-189. (Pagina 193)

Până la p. 127. Loc marcat cu cuvintele: „Reprezentând oxid de ceriu. . ." iar înaintea cuvintelor: „... nu sunt separate prin cristalizare” din articolul german, plasat în Analele lui Liebig, se modifică astfel (în paranteze unghiulare, ca mai înainte, se pun completările făcute în timpul traducerii):

„După ce am descris oxidul de ceriu Ce_2O_4, vom vedea asemănarea acestuia cu oxidul magnetic * Fe_2O_4; <Cu_2O, MgO, NiO au, de asemenea, aceeași formă cristalină regulată; cu toate acestea, nu există niciun motiv pentru a da formula unui oxid magnetic acestor ultimi oxizi;> după ce am descris $Di_2(SO_4)_3\ 8H_2O$ și $Cd_3(SO_4)_3\ 8H_2O$, vedem din nou „aceeași” similitudine, „ca între Ce_2O_4 și Fe_3O_4. În sistemul romboedric, planul bazei este înclinat față de piramidă pentru Al_2O_3 la un unghi de 118°49', pentru ZnO la un unghi de 118°7'; în ciuda acestui fapt, nimeni nu s-a îndoit de formulele acestor oxizi. > Și cine poate garanta pentru faptul că

oxidul de ceriu chiar are o greutate parțială de CeO_2 și nu CewO2w? Dacă $CaCO_3$ și K_2ZrF_6 sunt izomorfe, iar cantitățile echivalente de Ca-K2 și O3-Fee s-au înlocuit reciproc, atunci de ce nu ar trebui să

existe un izomorfism între cantitățile echivalente de Di_2 și Cd_3, deoarece ambele corespund lui H_6? C-2 din CeO_2' este, de asemenea, echivalent cu Fe_3 din Fe_3O_4. Mai mult, forma cristalină corectă pentru oxidul de ceriu nu este bine dovedită (Nordenschild), iar în compoziția sării de sero-didimiu <, până la ultimul studiu al lui Marignac (Archiv de Sc. phys. et nat., 1873, martie) , > există motive de îndoială şi acum (vezi Zschiesche. J. f. pr. Ch., 107-77). <Acum s-a dovedit că dacă Ce și Di cu 8/3 apă nu sunt izomorfe, dar sărurile lui Ce și La cu 3 apă sunt izomorfe. Rammelsberg afirmă în continuare că „izomorfismul celor trei metale cerite este fără îndoială”. Acest lucru este greșit <a fost chiar înainte de studiul menționat mai sus al lui Marignac>, deoarece, dimpotrivă, un astfel de izomorfism nu a fost niciodată dovedit în mod adecvat. <În trecut, poate, existau motive să presupunem așa, dar acum și-a pierdut sensul. Bunsen, Holtzman, Rammelsbero au observat că sărurile duble de azot ale magneziei - și altele - și ceritele nu sunt separate prin cristalizare. (Pagina 195)

L În articolul german de la nota *, prima frază a fost lăsată (P. 195)

Până la p. 128. După enumerarea oxizilor Ce, La și Di în articolul german, există un insert:

<„Ultimele studii ale lui Marignac, menționate mai sus, apărute după articolul lui Rammelsberg, dau motive pentru a afirma că oxidul de ceriu este într-adevăr izomorf cu oxizii de lantan și didim, adică sărurile corespunzătoare ale acestora din urmă, în special compușii dubli complecși, au o compoziție echivalentă și apar adesea în forme de cristal care coincid, deși izomorfismul nu are întotdeauna loc în săruri mai simple. Din păcate, Marignac nu a încercat să obțină cristale mixte, care oferă singura garanție de încredere a izomorfismului complet. Faptul că sărurile corespunzătoare se combină cu mase egale de apă cristalină și alte săruri ($PtCl_4$, NH_4NO_3) nu dovedește încă izomorfismul complet; deoarece în acest sens sărurile oxizilor, având compoziții foarte diferite, pot fi similare. Deci, de exemplu, nitrații $A1(NO_3)_3$, $Cr(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$, precum și $Mn(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_3$, $UrO_2(NO_3)_2$, conțin mase echivalente de apă și anume $3H_2O$ pentru fiecare {radical} NO_3. În prezent nu se știe dacă forma cristalină este conservată sau nu; există anumite motive să credem că izomorfismul poate avea loc cu o compoziție diferită de oxizi și același conținut de apă cristalină, deoarece, așa cum se arată mai sus, masele care au o compoziție diferită, dar sunt echivalente între ele, sunt adesea izomorfe.

Izomorfismul, după cum ar trebui să presupunem, se datorează nu numai compoziției echivalente, ci și naturii chimice a oxizilor conținuti. Astfel, sărurile corespunzătoare ale ZnO și $A1_2O_3$ pot fi izomorfe între ele, deoarece acești oxizi, în ciuda compoziției lor inegale, se comportă chimic în același mod în reacțiile lor. O astfel de relație se manifestă în oxidul de ceriu, în oxizii de didim și lantan, prin urmare, izomorfismul este de imaginat la acesta din urmă, în ciuda compoziției inegale. În plus, în studiile menționate de Marignac, sunt date noi date privind compoziția sărurilor duble, care arată că

metalele cerite dau compuși de alt fel decât alți oxizi RO cunoscuți; deci, de exemplu, sărurile duble de platină conțin 3PtCl4 per 4RC1 și 36 apă, și nu PlCBRCl2 și 6 până la 8 apă. Aceste fapte pot fi înțelese corect numai atunci când compoziția sărurilor duble de platină ale unor astfel de oxizi precum Al2O3, Fe2O3, ZrO2 și alții devine cunoscută mai detaliat. Pentru a vedea în oxidul de cerit un grup special, independent de baze, care au o compoziție diferită de R0, este suficient să reamintim că toate cele trei metale ceritice dau cu ușurință săruri duble cu nitrați alcalini, de care sunt incapabile, așa cum I. am avut ocazia să verific în experimentele mele efectuate în cele mai variate moduri, nici MgO, nici A12O3, nici CoO, nici ZnO*. Până în prezent, dintre formele R2O3 și RO2 sunt bine cunoscuți doar oxizii cu bază slabă; dacă totuși acceptăm pentru metalele cerite, în conformitate cu legea periodică, greutățile atomice propuse de mine, atunci ar trebui să ne așteptăm pentru ele în cazul formulelor de mai sus, baze clar exprimate. Un interes deosebit în acest sens ar fi un studiu comparativ al ThO2 și al oxizilor In2O3, Ti2O3 ca singurii oxizi superiori cunoscuți având o bază clar exprimată, al căror izomorfism nu a fost studiat.

În același timp, trebuie să remarc că tabelul periodic, atribuind un anumit loc ceriului, dă naștere unor îndoieli în ceea ce privește lantanul și didimiul. Cu alte cuvinte, lasă fără îndoială compoziția C-2O3, CeO2 și face destul de probabil ca oxizii La și Dl să fie compuși în același mod ca Ce2O3 și CeO2; cu toate acestea, este imposibil de a afirma cu deplină certitudine care oxid corespunde Ce2O3 și care are o compoziție similară CeO2, deoarece determinarea greutăților echivalente ale Di și La duce la îndoieli care pot fi eliminate doar prin cercetări ulterioare. > (Pagina 196)

La p. 129. Alineatul 6 al concluziilor din articolul german este formulat astfel: „6) Întrucât compoziția sărurilor duble ale metalelor cerite își dezvăluie originalitatea, și nicio săruri amestecate ale acestora, fie între ele, fie cu R0 = sărurile, se observă, izomorfismul lor cu RO îndoielnic.” (Pagina 197)

La p. 130. În articolul german scrie „Martie 1873”. (Pagina 197)

* Doar TiO2 și UrO3 mi-au dat o sare atât de dublă. (Notă, autorul).

Accesați articolul 11

Mendeleev a aflat pentru prima dată despre descoperirea galiului, se pare, din corespondența semnată de F. de Clermont, care a fost trimisă de la Paris în octombrie 1875 și publicată în ZhRHOiFO, vol. VII, nr. 8, 1875, 'Ch. chimie., dep. 2, p. 405, unde a fost plasat un rezumat al comunicării lui Mendeleev despre această descoperire (vezi add. li). Corespondența lui De Clermont (privind descoperirea galiului) spunea:

1400] „Raport privind reuniunile Academiei de Științe din Paris și ale Societății de Chimie din Paris. (Corespondente de la Paris 3/15 octombrie 1875)

[405] Întâlnirea Academiei de Științe din 8/20 septembrie, Lecoq de Boisbaudran a descoperit un nou metal în amestec de zinc din Pierrefitte, Pyrénées, pe care își propune să-l numească galiu. Datele date de autor pentru a o caracteriza sunt următoarele:

Oxidul, sau poate sarea bazică, este precipitat de zinc într-o soluție care conține cloruri metalice și săruri sulfat. Soluția de clorură metalică este precipitată prin adăugarea unei cantități mici de amoniac; în timp ce în prezența clorurii de zinc, galiul se află în primele porțiuni ale precipitatului. Oxidul este solubil în exces de amoniac. Sulfura de amoniu precipită o soluție de sare a unui metal nou; nu există dizolvare într-un exces de sulfură de amoniu; în prezența zincului, în acest caz, galiul se află și în primele porțiuni ale precipitatului. Compusul cu sulf pare a fi de culoare albă. Hidrogenul sulfurat precipită sărurile în prezența sării acetice de amoniu și a acidului acetic liber, în prezența acidului clorhidric nu există precipitații. Oxidul de galiu dizolvă în detaliu oxidul de zinc în carbon de amoniu „Sare. Autorul nu a separat încă galiul de zinc, neavând material suficient.O soluție de clorură de zinc, în care s-a concentrat întreaga cantitate de clorură de galiu, dă, atunci când sare o scânteie electrică, un spectru format în principal dintr-o linie violetă îngustă; lungime de undă aproximativ 417; la 404 există o altă linie slabă. Linia violetă poate fi obținută și prin utilizarea flăcării unui arzător cu gaz și, totuși, linia este mai slabă decât atunci când se folosește o scânteie. Sărurile de galiu sunt ușor precipitate de sarea carbon-bariu. În timpul evaporării, nu s-a observat nicio pierdere din volatilizarea clorurii metalice. Când este încălzită, clorură de zinc apoasă și un metal nou, se concentrează în ultimele porțiuni de oxiclorură. . ."

După descoperirea galiului de către Lecoq de Boisbaudran, a devenit necesar ca Mendeleev să vorbească despre acest lucru în presă, și în special în presa franceză, deoarece noul element a fost descoperit în Franța.

Raportul lui Lecoq de Boisbaudran a fost intitulat „Caracterul chimic și spectroscopic al unui nou metal, galiu, descoperit în amestec de zinc.

din mina Pierrefitte, în valea Argelès (Pirinei)”; a fost publicat la 20 septembrie 1875 (N.S.). În mesajul său, Lecoq de Boisbaudran a scris:

„În a treia zi, vineri, 27 august 1875, între orele 15 și 16, am descoperit semne ale existenței probabile a unui nou corp simplu în

produsele unui studiu chimic al blendei de zinc din mina Pierrefitte din valea Argelès (Pirinei).

Iată datele pe care le-am putut colecta până acum:

1) Oxidul (sau poate sarea bazică) este precipitat treptat de metalul zinc dintr-o soluție care conține cloruri și sulfați.Este puțin probabil ca metalul în sine să fie precipitat de zinc ca atare.

2) Clorura este precipitată de o cantitate mică de amoniac. Dintr-un amestec care conține un exces de clorură de zinc, un nou corp precipită înaintea zincului în cazul în care lichidul este tratat cu amoniac insuficient; cantitate. . .

3) Oxidul este solubil în exces de amoniac.

4) Sărurile sunt precipitate de sulfura de amoniu, al cărei exces, aparent, nu dizolvă din nou sulfura rezultată într-un mod vizibil.

5) Sărurile sunt precipitate cu hidrogen sulfurat în prezență de acetat de amoniu și o cantitate mare de acid acetic liber. În prezența zincului, noul corp este concentrat în primele sedimente sulfuroase. . .

6) Sărurile nu sunt precipitate de hidrogen sulfurat din soluții ușor acidulate cu acid clorhidric.

7) Oxidul se dizolvă în exces de carbonat de amoniu simultan cu zinc.

8) Cantitatea excepțional de mică de substanță pe care o am la dispoziție nu mi-a permis să separ un corp nou de un exces de zinc, care este însoțitorul lui. Cele câteva picături de clorură de zinc în care am coagulat noua substanță, dau, sub acțiunea unei scântei electrice*, un spectru format în principal dintr-o bandă îngustă violetă, clar vizibilă, plasată aproximativ 417 pe scara lungimii de undă. Am observat și o bandă foarte slabă în jurul anului 404.

Continui aceasta cercetare si sper ca in cateva zile sa mai pot face rost de cateva materii prime pentru a determina reactiile noii substante.

O notă suplimentară furnizată de Lecoq de Boisbaudran conținea următoarele informații:

*Folosind tuburile mici descrise în lucrarea mea Specters lumineux, p. 15 (Notă de Lecoq de Boisbaudran}.

„Experimentele pe care le-am efectuat începând cu 29 august îmi confirmă ideea că corpul observat trebuie privit ca un element nou”, căruia îmi propun să îi dau numele de galiu.

9) Sulfura este într-adevăr insolubilă în excesul de sulfură de amoniu.

10) . În ciuda faptului că cantitatea de substanță pe care o am la dispoziție este încă foarte mică, am obținut clorură într-o stare de astfel de concentrație încât banda 417 este deja suficient de strălucitoare sub acțiunea unei scântei de inducție.

ȘI). Clorura dă o bandă 417 într-o flacără de gaz, dar aici este mai slabă decât în cazul unei scântei care acționează asupra unei soluții.

12) . Sărurile sunt ușor precipitate la rece de carbonatul de bariu.

13) . Amestecat cu un mare exces de clorura de zinc, noul corp este precipitat de sulfura de amoniu, impreuna cu primele portiuni de sulfura de zinc.

14) . Evaporările repetate cu un exces mare de acva regia nu par să provoace pierderi din cauza volatilizării clorului.

15) . Sulfura, mi se pare, ar trebui să fie albă, ca sulfura

■ zinc. Acest punct trebuie clarificat după purificarea completă a substanței. . .

17). Spectrul cu o scânteie de lungime medie este mai strălucitor decât cu o scânteie foarte scurtă.” (Comptes rendus, vol. 81, 1875, p. 493-495).

Proprietățile galiului, metodele de detectare și izolare a acestuia, descrise de Lecoq de Boisbaudran, au dat motive deplină de a presupune că galiul este ekaaluminiu prezis de Mendeleev.

Artă. Și a fost scrisă în spiritul direcției generale a lucrărilor lui Mendeleev referitoare la legea periodică și finalizată după 1871. Aceasta este dorința de a aproba această lege în știință, de a o transforma într-un adevăr general acceptat, verificat empiric. În conformitate cu aceasta, Mendeleev își împarte Nota (articolul 11) în trei părți. Primul oferă tabelul periodic al elementelor; al doilea enumeră acele fapte care, încă înainte de 1875, au confirmat experimental corectitudinea consecințelor derivate din legea periodică și privind modificările greutăților atomice a opt elemente (secțiunea 5, articolul 7); în partea a treia sunt avute în vedere consecinţele care decurg din aceeaşi lege şi care privesc proprietăţile elementelor încă nedescoperite (secţiunea 4, art. 7). În același timp, Mendeleev analizează nu numai acele proprietăți care au fost deja descoperite în galiu, ci și pe cele care ar trebui să se mai găsească la el, dacă în realitate se dovedește că galiul este ekaaluminiu. Astfel, Mendeleev a arătat calea cercetării experimentale, calea verificării experimentale ulterioare, mai profundă și mai cuprinzătoare, a acelor consecințe care decurgeau din legea periodică. Dacă aceste noi predicții teoretice ,

încă neverificate, referitoare la elementul deja descoperit, dar încă puțin studiat (galiu), ar fi confirmate, legea periodică ar primi

o justificare si mai puternica, care i-ar face imediat pe chimisti increzatori in valabilitatea acestei legi. În aceeași legătură, la sfârșitul Notei (articolul I), se exprimă speranța pentru descoperirea timpurie a ecasiliconului și se face o indicație către experimentatori (chimiști analitici) unde în natură acest element, care nu a fost încă descoperit, ar trebui căutat.

De o importanță deosebită a fost confirmarea previziunii asupra modului în care va fi descoperit ekaaluminiul (articolul 6, pp. 9 92-93 în volumul principal). Această previziune se referea nu atât la proprietățile obiectului în sine, cât și la posibila cale de cunoaștere a acestuia de către subiect, adică probleme de semnificație epistemologică. Puterea puternică a gândirii teoretice a lui Mendeleev și previziunea sa științifică s-a manifestat cu o claritate excepțională prin faptul că Mendeleev a reușit să stabilească dinainte care parte (necunoscută încă de om) a unui obiect nedescoperit ne va afecta mai întâi simțurile.

Confirmarea predicțiilor lui Mendeleev, datorită descoperirii galiului, a făcut o impresie excepțional de puternică asupra întregii lumi științifice. Roscoe și Schorlemmer (Ausführliches Lehrbuch der Chemie, vol. II, 1879, pp. 823-828) au expus istoria acestei descoperiri în detaliu în Manualul lor de chimie detaliată. F. Engels a aflat despre această descoperire din acest manual și a elucidat semnificația ei filosofică din punctul de vedere al materialismului dialectic (vezi F. Engels, Dialectics of Nature, 1953, pp. 42-43).

Răspuns la art. 11 a fost plasat în Chemisches Zentralblatt, nr.52, 1875, p. 817-819.

Comentariu la art. Și pot servi: a) publicarea textului pregătitor al traducerii în limba franceză a prezentului art. Și, scris de mâna lui Mendeleev (manuscrisul a fost descifrat de M. D. Mendeleeva-Kuzmina și publicat în revista Voprosy Philosophy, No. 2, 1950, pp. 260-263); b) un articol introductiv la amintita publicație „Marea ispravă științifică a lui D. I. Mendeleev” (aceeași revistă, pp. 243-259).

La p. 969. Trimitere la art. 7 din notă a atras atenția chimiștilor francezi asupra acesteia; Artă. 7 a fost în curând efectuată din germană în franceză (vezi ext. 2c). (Pagina 198)

O Tabelul elementelor din 1875 este oarecum diferit de precedentul (în timp) tabelul din 1873, plasat în ed. 2 Fundamentele chimiei (adăugarea 2a). Cele mai semnificative modificări sunt următoarele: 1) toate valorile estimate ale greutăților atomice pentru elemente necunoscute sunt omise, cu excepția a cinci: ?44; 68?; 72?; ?100 şi ?190; 2) în locul seriei anterioare Os = 193 (199?), Ir = 195 (198?), Pt -197, Au =

197 stau: Os 195, Ir 197, Pt 198, Au 199; 3) au fost omise greutățile atomice ale Ti (50?), Te (128?) și Ce (138?), care erau anterior între paranteze sub semnul întrebării; 4) semnele de întrebare care stăteau lângă

greutăți atomice Yt 88, Di 138, Er 178 și La 180; 5) Di și La sunt precedate de semne de întrebare care nu existau înainte; 6) greutățile atomice ale lui Be, Al și C1 sunt rotunjite la unități întregi.

Tabelul 1875 este similar cu tabelul 1877 (adăugați pentru). (Pagina 199}

La p. 970. Kleve aparținea rândurilor chimiștilor analitici într-o direcție strict empirică. Recalcularea lui a greutăților atomice ale metalelor de cerit și gadolinit cu o modificare a formulelor de compoziție a oxizilor lor de la BO la B_2O_3 nu sa bazat în niciun caz pe considerații teoretice care decurg din legea periodică. Compatriotul său Svante Arrhenius a amintit mai târziu: „Deși în fața prof. Kleve, am dobândit un chimist complet modern, dar nu am auzit niciodată un cuvânt de la el de la departament despre schema Mendeleev, iar ea avea deja mai mult de zece ani. Elevii au spus ceva despre ea” (S. Arrenius. Aus meiner Jungend-zeit, Leipzig, 1913, p. 1). (Pagina 200)

În art. 11 autorul și-a completat previziunile publicate anterior cu privire la proprietățile ekaaluminiului (El) făcute în 1870-1871. (Art. 6 în volumul principal, p. 9 92-93 și Art. 7, p. 153, ibid.), altele noi, derivate tot din legea periodică: 1) despre volatilitatea mai mare a E1C13 decât $ZnCl_2$; 2) despre precipitarea E12S3 prin hidrogen sulfurat; 3) că metalul El va fi fuzibil și aproape nevolatil; 4) că nu se va oxida în aer, ci va descompune apa la încălzire; 5) despre compoziţia alaunului E1K(SO4)2 12H2O, care dă El; 6) despre solubilitatea E12O3 în acizi tari și hidratul său amorf în acizi; 7) despre capacitatea lui E12O3 de a fi precipitat de carbonatul de bariu; 8) în plus, Mendeleev a precizat valoarea greutății specifice așteptate a El metalic, indicând că densitatea acestuia ar fi de 5,9 (în articolele 6 și 7 s-a indicat că greutatea specifică a El în stare metalică ar fi apropiată de 6,0) .

După publicarea Notelor lui Mendeleev (Art. I) în numărul următor al Rapoartelor Academiei de Științe din Paris din 6 decembrie 1875, „a apărut un nou mesaj al lui Lecoq de Boisbaudran „Despre unele proprietăți ale galiului” (GR, vol. . 81, 1875, p. 1100— 1105). Se afirmă aici că „dacă se adaugă acid acetic la o soluție de amoniac de sulfați sau cloruri de galiu și Zn, atunci aproape tot galiul este separat sub forma unui precipitat alb de fulgi gelatinoși”. Astfel, s-a dovedit că oxidul de galiu hidrat are un caracter amorf, așa cum a prevăzut Mendeleev.

Pe un preparat purificat de galiu, Lecoq de Boisbaudran a confirmat din nou că oxidul de galiu hidrat este precipitat din soluții de săruri de

galiu cu amoniac și apoi dizolvat într-un exces de amoniac și, de asemenea, (că este din nou eliberat dintr-o soluție de amoniac - sub acțiune de acetic foarte diluat

acizi. A fost confirmată și o altă predicție a lui Mendeleev. „Am „Sare””, a scris Lecoq de Boisbaudran, „care cred că este amoniu alaun galiu. . . Acești alaun se cristalizează foarte ușor în cuburi și octaedre, având exact același aspect ca alaunul obișnuit; solutia lor evaporata la microscop prezinta si semne caracteristice alaunilor cunoscuti.

O confirmare suplimentară a predicțiilor lui Mendeleev a fost faptul că galiul nu se oxidează în mod vizibil atunci când este spălat cu apă rece sau clocotită și când este uscat la aer și că natura alaunului obținut dă motive să atribuim oxidului de galiu aceeași formulă chimică ca și oxidului de aluminiu. . „Oxidul de galiu este astfel scris Ga_2O_3”. Aceasta înseamnă că galiul este un element trivalent și este inclus în același grup cu aluminiul.

În încheierea celei de-a doua comunicări, Lecoq de Boisbaudran scrie că, în momentul transmiterii acestui mesaj către Academia de Științe, a primit Rapoartele acesteia „cu un articol foarte interesant al domnului Mendeleev despre clasificarea corpurilor simple și, în special, Ga."

Următorul (al treilea) raport al lui Lecoq de Boisbaudran „Despre spectrul galiului”, publicat la 10 ianuarie 1876 (același jurnal, vol. 82, 1876, p. 168), nu conținea informații noi despre galiu. În timp ce proprietățile fizice măsurabile cu precizie precum greutățile specifice și atomice au rămas neclare, nu a fost încă posibil să presupunem cu deplină încredere că identitatea Ga și El a fost în sfârșit dovedită.

Raportul lui Lecoq de Boisbaudran, publicat la 1 mai 1876 sub titlul „New Investigations of Gallium” (ibid., pp. 1036-1039), conținea noi dovezi pentru corectitudinea predicțiilor lui Mendeleev. „Galiul pur”, a raportat Lecoq de Boisbaudran, „se topește la aproximativ 29,5°; de aceea se topește imediat ce este luat cu degetele; se păstrează foarte ușor în stare lichidă, iar asta explică modul în care bila sa ar putea rămâne lichidă săptămâni întregi la temperaturi care uneori scădeau aproape la zero, fără a-și pierde luciul metalic, adică fără a se oxida. S-a mai afirmat că „atunci când este încălzit la roșu în prezența aerului, galiul se oxidează doar foarte superficial și nu se volatilizează” și că în realitate „solubilitatea oxidului de galiu în amoniac este scăzută”.

Dar apoi a existat o contradicție clară între ceea ce a prezis Mendeleev despre greutatea specifică a ekaaluminiului și ceea ce Lecoq de Boisbaudran a găsit experimental în galiu.

Un mesaj din 1 mai 1876 spunea:

„Densitatea metalului (determinată aproximativ pe o probă care cântărește 64 de miligrame) este de 4,7 la 15° față de apa la 15°. In medie

densitățile de aluminiu și indiu este de 4,8 la zero*. Astfel, densitatea confirmă predicțiile teoretice, în timp ce fuzibilitatea excepțională este un fapt complet neașteptat.

Aici, prin „predicții teoretice” Lecoq de Boisbaudran nu înseamnă predicțiile făcute de Mendeleev pe baza sistemului periodic de elemente, ci propria sa presupunere că densitatea galiului ar trebui să fie pur și simplu media aritmetică dintre densitățile lui Al și In. , deoarece Ga formează un „grup natural” comun cu ei.

Deoarece greutatea specifică a zincului este de 7,1, adăugarea de zinc ar trebui să provoace o oarecare creștere a greutății specifice reale a galiului. Prin urmare, după o curățare corespunzătoare, ne-am aștepta doar la o scădere și mai mare a valorii găsite, dar în orice caz nu la creșterea acesteia.

Mendeleev a subliniat că sursa unei erori probabile în definițiile lui Lecoq de Boisbaudran ar putea fi un amestec de sodiu, cu ajutorul căruia s-a obținut galiu metalic. Deoarece greutatea specifică a Na este foarte mică (0,98), chiar și un amestec ușor de Na cu Ga ar trebui să determine o scădere a greutății specifice a Ga, găsită empiric.

Un nou raport al lui Lecoq de Boisbaudran, publicat în ediția din 18 septembrie 1876 a acelorași Rapoarte (GR, vol. 83, pp. 611-613), afirmă că metalul purificat (Ga) are un punct de topire de 30,15° și că valoarea găsită inițial a densității sale (4.7) sa dovedit a fi incorectă. Subliniind că „calculele făcute de domnul Mendeleev pentru un corp ipotetic, care, aparent, corespunde galiului (cel puțin corespunde unor proprietăți ale acestuia), au condus la numărul 5,9”, Lecoq de Boisbaudran scrie că, după ce a îmbunătățit tehnica experimentului, el”. . . au obţinut densităţi mai mari, dar tot variind de la 5,5 la 6,2, atâta timp cât greutatea probelor nu a depăşit câteva centigrame.

Acum tocmai am făcut un experiment cu 58 de centigrame de galiu, obținute prin combinarea a șase mostre. . .

Densitate la +23° (față de apa la -¡-23°)

prima experienta

5,90

a 2-a experiență

5,97

In medie

5.935.

* Aceasta este o greșeală. Conform datelor din acea vreme, greutatea specifică a lui Al = 2,67 și In = 7,42, din care media va fi 5,045.—Ed.

31 Drept periodic

A82

Comentarii la articolele principale 11 și 12

Același galiu a fost ținut o jumătate de oră la 60-70 de grade în acid azotic diluat cu un volum egal de apă, spălat, încălzit suficient și transformat într-un solid în aer uscat.

Densitatea la -[-24,45° (față de apa la 24,45°) = 5,956.

Consider că nu este nevoie să insistăm asupra importanței excepționale a confirmării părerilor teoretice ale domnului Mendeleev cu privire la densitatea noului element.

Greutatea atomică a galiului a fost determinată ulterior (Ga = 69,8); referire la această definiție se face pentru prima dată în ed. 4 Fundamentele chimiei (p. 746). În ed. lor. 6 (p. 456) scrie: Ga = 69,9 iar între paranteze se indică faptul că determinarea a fost făcută de Boisbaudran. (Pagina 201)

Ad articolul 12

Scandiul a fost următorul element (după galiu) dintre cei ale căror proprietăți au fost derivate anterior de Mendeleev pe baza legii periodice. Deși în ext. 3c (p. 406 din volumul principal) Sc era deja inclusă, dar nu s-a făcut nicio explicație acolo în afară de o referire la Kleve. Pentru prima dată, descoperirea Sc este discutată în art. 12. Feedback cu privire la art. 12 cm în Cbemisches Zentralblatt, nr.47, 1882, p. 744.

Separarea succesivă a amestecurilor de elemente de pământuri rare, care au inclus și alte elemente ale subgrupului corespunzător (Sc și Y), poate fi reprezentată ca următoarea schemă. (Aici bretele îmbrățișează elemente extrase din amestecurile lor, care până atunci erau luate ca elemente separate).

1794-1803 1839-1843 1878-1880 1885-1886 1892-1901 1907

Pământ de ceriu

Se (Di. .

(Di. .

La < I Sm . .

[La

Nd Pr

sm

Gd

í Sm lEu

Pământ de ytriu

De exemplu

Tb

Er

(Er < Ho... lTu

<Yb í Sc

1 Yb

Nu

■Dy

str. K. 517. Separarea (Cleve) dintre Sc, Yb, Er și Tb (existența acestuia din urmă a fost pusă la îndoială de Mendeleev; vezi dob. 4o) a marcat începutul altor

separarea gadolinitului (Eg) și apoi a ceritei (Di, La) aterizează în părțile lor componente. Creșterea constantă a numărului de elemente cunoscute din pământuri rare s-a produs în prezența unui număr strict limitat de locuri în sistemul periodic pentru elementele cu astfel de proprietăți, fără a lua în considerare locul IV -8, ocupat de Ce; li s-au potrivit următoarele locuri: III-8, unde Mendeleev a pus alternativ fie La, fie Di; IV - 8, unde punea uneori pe Di; III -10, unde a pus până la mijlocul anului 1881 Er, iar mai târziu Yb; IV-10, unde a plasat alternativ fie La, fie Di. Creșterea numărului de elemente din pământuri rare, cu un număr limitat de locuri pentru acestea în sistemul periodic, a făcut din ce în ce mai dificilă distribuirea lor în acesta1 (vezi Art. 15, pp. 335-336 în volumul principal). (Pagina 203)

La p. 518. Cu privire la aşezarea lui Di în gr. V vezi Fundamentals of Chemistry, ed. 4, 1882, p. 863. Corespondența lui Mendeleev cu Brauner este în curs de pregătire pentru publicare. (Pagina 204)

La p. 519. Tabelul este identic cu cel din ed. 4 Fundamentele Chimiei (add. 4a, p. 348 în volumul principal). (Pagina 206)

La p. 520. Aici este remarcat începutul controversei cu Nilson și Peterson despre formula oxidului Be și, prin urmare, locul lui Be în sistemul periodic (vezi Art. 13, pp. 227-228 în principal). volum şi Fundamentele Chimiei, ed. 5, 1889, p. 447, notă). (Pagina 207)

Ad articolul 13

Lectura Faraday este o generalizare largă și o dezvoltare ulterioară a gândurilor exprimate de Mendeleev în lucrările sale anterioare referitoare la legea periodică, în special în Fundamentele chimiei.1 În această lectură, trăsăturile celei de-a treia etape în dezvoltarea periodicului. drept, când această lege cu cinste toate acele teste pe care Mendeleev însuși i le-a atribuit în 1870-1871, inclusiv descoperirea germaniului (1886). În consecință, art. 13 Mendeleev, parcă, rezumă a treia etapă a dezvoltării legii periodice. Principalele prevederi ale acestui articol sunt strâns legate de conținutul ed. 5 „Fundamentals of Chemistry”, publicată în același 1889 (vezi add. Is). În același timp, pentru prima dată cu o asemenea certitudine, Mendeleev a vorbit în această lucrare împotriva ideii de complexitate și convertibilitate a elementelor, numind această idee utopică; și și-a continuat gândul exprimat cu trei ani înainte (vezi ext. lf):

Răspuns la art. 13 sub titlul „Faraday and Mendeleeff” a fost plasat în The Cbemist and Drnggist, 1889, 8 iunie, pp. 786-788 (cu portretul apendice)) 31*

același răspuns a venit din articol, Thorpe din juriu. Natura, 1889, 27 iunie, p. 193-197 (cu anexă a unui portret) (vezi add. 2uì.

Publicare Art. 13 în limba franceză a fost însoțită de o scurtă biografie a lui Mendeleev intitulată „Notice sur la vie et les travaux de Dmitri Ivanovitch Mendeleieff” („Notă despre viața și opera lui Dmitri Ivanovich Mendeleev”). (Vezi Moniteur scientifique, seria 4, vol. 3, partea 2, 1889, pp. 904-9.08). O amprentă a traducerii și biografiei este țesută în v. 1021 al bibliotecii personale a lui Mendeleev. În „Lista lucrărilor mele” este scris despre ele: „On the Periodic Law, London Reading 1889, tradus în franceză” Moniteur scientifique „- Quesneville, Août 1889”. Iată o notă despre viața mea: 25a. Finalul este foarte caracteristic: „Rien ne manque à sa gloire, il manquait à la nôtre” („Nimic nu-i reduce gloria; a crescut-o pe a noastră”), se spune despre Molière. „Destul de remarcabil” (Arhiva, vol. 1, p. 95).

În continuare, aceeași „List” vorbește despre două note plasate în reviste engleze în legătură cu London Readings (vezi nota de adăugare 2i).

Introducere la art. 13, precum și la ext. vad ext. 2i.

La p. 42. Leopold Gmelin, la fel ca mulți dintre chimiștii săi contemporani, a fost angajat în clarificarea relației dintre greutățile atomice ale elementelor distribuite pe diferite grupuri naturale. În Manualul său de chimie anorganică (1843), el a scris că greutățile atomice ale multor substanțe sunt, aparent, multipli simpli ai greutății atomice a hidrogenului și, prin urmare, reprezintă (la H = 1) numere întregi (de exemplu, C = 6, 0=8, N=14, S=16 etc. și, pe lângă N, sunt date aici greutăți echivalente). Întrucât greutățile atomice ale elementelor sunt, după Gmelin, adesea multipli ai greutății atomice a hidrogenului (pe lângă cele enumerate mai sus, Gmelin mai denumește seleniu, stronțiu, molibden etc.), în măsura în care acest lucru îi oferă posibilitatea de a presupuneți că „poate că acest lucru confirmă existența, așa cum este considerată de Prout și Thomson, legea naturii conform căreia greutățile atomice ale tuturor celorlalte elemente sunt divizibile cu greutatea atomică a hidrogenului. (Pagina 211)

La p. 43. Begüet de Chancourtois, în lucrarea sa „Despre clasificarea naturală a corpurilor simple sau a radicalilor, numită șurubul de pământ” (1863), prezintă sistemul de elemente sub forma unei linii spiralate înfășurate pe suprafața unui cilindru; baza cilindrului este împărțită în 16 părți egale, iar fiecare astfel de diviziune, conform autorului, trebuie să corespundă unui element special care se încadrează în locul corespunzător de pe helix. Pe generatoarea liniei (paralelă cu axa cilindrului), sunt trasate valorile greutăților atomice. Ideea principală a lui Shancourtua se rezumă la următoarele: fiecare valoare întreagă a greutății atomice corespunde unui

element și la fiecare 16 elemente se închide un perird (adică se formează o bobină de funingine a întregii spirale). De fapt, primele două perioade mici nu aveau 16, ci la acel moment șapte elemente fiecare, în timp ce perioadele mari aveau, de asemenea, nu 16, ci 17 elemente fiecare. În acest caz, uneori s-a observat o diferență între greutățile atomice ale elementelor aceluiași grup, egală cu 16, dar aceasta nu putea fi considerată o regulă generală. Dar principalul dezavantaj al designului lui Chancourtua a fost că sistemul său a lăsat prea mult spațiu liber pentru elemente încă necunoscute și, prin urmare, a deschis spațiu pentru arbitrar și speculație. Deoarece departe de toate locurile disponibile într-un astfel de sistem erau umplute cu elemente cunoscute la acea vreme, Shancourtua a plasat „variete” ipotetice de elemente în locurile goale (de exemplu, în plus față de carbonul cu o greutate atomică de 12, conform lui Shancourtua, ar fi trebuit să existe o varietate C cu o greutate atomică de 44). Ideile lui Chancourtua nu au primit sprijin și nu au fost dezvoltate în continuare în lucrările autorului însuși, deoarece, în general, opera

sa nu a avut nicio influență asupra dezvoltării acestei probleme, care a culminat cu descoperirea legii periodice. La momentul acestei descoperiri, Mendeleev nu ar fi putut fi familiarizat cu munca lui Chancourtois, deoarece aceasta a fost raportată oral la întâlnirile Academiei de Științe din Paris. 1862-1863, și a fost publicat aproape 30 de ani mai târziu, când prezenta interes doar din punct de vedere istoric. Referirile la Chancourtua sunt făcute în mai multe locuri în lucrările lui Mendeleev dedicate dreptului periodic: în art. .14 și 15 (vezi pp. 259, 314, 319 și 323 în volumul principal).

J. A. R. Newland a făcut o încercare în 1863-1866. să considere proprietățile elementelor în funcție de greutatea lor atomică, făcând rapoarte corespunzătoare în Chemical News, vol. X, pp. 59, .194 și vol. XIII, pp. IZ. Newlande a subliniat că fiecare al optulea element din seria tuturor elementelor aranjate în funcție de mărimea greutăților lor atomice, așa cum ar fi, repetă proprietățile primului, din care se ia seama, al nouălea - proprietățile celui de-al doilea, etc.; a fost similar cu modul în care aceeași notă se repetă după șapte note în scară (de unde modelul pe care l-a observat de Newland numit „legea octavelor”). Spre deosebire de sistemul (prea spațios, speculativ) al lui Chancourtois, sistemul lui Newlands s-a dovedit a fi prea îngust, prea îngust în sensul de a urmări orbește o gamă stabilită empiric de elemente și proprietățile lor. Newland a căutat să strângă în sistemul său toate elementele cunoscute la acea vreme în așa fel încât să umple toate locurile posibile cu ele, fără a lăsa spațiu liber elementelor care nu fuseseră încă descoperite. Ca rezultat, elementele clar diferite au fost combinate într-un singur grup, ceea ce Mendeleev atrage atenția. În 1866, la o reuniune a Societății Chimice din Londra, Newland a făcut un raport despre el

lucrări, care a fost întâmpinată cu dezaprobare, iar unul dintre cei prezenți (profesorul de fizică Foster) a pus întrebarea ironică dacă vorbitorul a încercat să aranjeze elementele în ordine alfabetică și dacă nu a găsit nicio corectitudine asemănătoare cu „legea octavelor” . Această întrebare a mărturisit atitudinea negativă a oamenilor de știință care erau strict empiristi și aveau prejudecăți împotriva teoriei și gândirii teoretice; datorită acestei atitudini, descoperiri precum descoperirea legii periodice nu numai că au fost întâmpinate cu indiferență de mulți chimiști din acea vreme, dar au provocat adesea obiecții ascuțite (vezi, de exemplu, critica din articolul 10 din discursul lui Rammelsberg împotriva legii periodice).). Prin urmare, era nevoie de un curaj mare și autentic pentru a apăra idei noi și pentru a nu se teme de scepticismul din partea chimiștilor care împărtășeau opinia predominantă.

Se fac, de asemenea, referiri la Newlands în art. 14 și 15 și în ext. 3c (vezi pp. 259, 314, 323 și 404-405 în volumul principal).

Mendeleev a făcut o referire la Rosko în lista scrisă de mână a greutăților atomice „pe care a întocmit-o în ziua descoperirii legii

periodice, când pregătea cărți pentru amenajarea „solitarului chimic" (a se vedea cartea lui B. M. Kedrov. Ziua unei mari descoperiri, Sotsekgiz, 1958, p. 69); în această listă, lângă simbolul pentru vanadiu, Mendeleev a scris „51 Roscoe". Apropo, Mendeleev a scris despre analogia vanadiului cu fosforul și arsenul încă din 1857 în recenziile News of Natural Sciences; el a observat apoi că minereul de plumb de vanadiu descoperit de Rammelsberg este izomorf cu mimetesit (mineral de plumb de arsenic), piromorfit (minere de plumb fosfor) și apatită (Soch., vol. XV, pp. 84-85). {pag. 213)

Până la p. 46. Pentru lucrările lui Rydberg privind unele regularități ale greutăților atomice ale elementelor, vezi ext. 6p (p. 274 din acest volum), respectiv, în vol. XV, p. 485-489 (sfârșitul prelegerilor a V-a și începutul celei de a VI-a prelegeri). Același lucru este valabil și pentru referirea la opera lui Rydberg, făcută în art. 14 și 15 (p. 272, 320 și 322-323 în volumul principal).

F. M. Flavitsky și-a dezvoltat opiniile despre sistemul de elemente și natura lor într-o serie de lucrări. La o ședință a Departamentului de Chimie RFHO și septembrie 1883, el a făcut un raport conform căruia interacțiunea atomilor are loc în funcție de viteza și direcția mișcării lor și se realizează cu ajutorul „eterului", în care se presupune că au loc interconversii ale formelor chimice și fizice de energie. Atomii aceluiași element, conform lui Flavitsky, se mișcă în aceeași direcție în cercuri paralele între ele și cu un plan absolut fix. Planurile orbitelor diferiților atomi sunt înclinate unul față de celălalt și formează anumite unghiuri unul cu celălalt (dimensiunea acestor

unghiurile pentru fiecare pereche de elemente este o valoare constantă). Mișcarea atomilor elementelor similare în cercuri are loc în aceeași direcție, iar elementele de natură polară se mișcă în direcții opuse (vezi. ZhRFHO, vol. XV, nr. 7, chem., otd., 1, 1883, p. 431-433).

Patru ani mai târziu, Flavitsky a venit cu o nouă interpretare a sistemului periodic de elemente și o explicație originală a motivului pentru periodicitatea modificărilor proprietăților elementelor aranjate în funcție de greutatea lor atomică. În același timp, autorul a ales modul matematic de raționament. În lucrarea „Despre funcția corespunzătoare periodicității proprietăților elementelor" (Kazan, 1887), analizând schemele de clasificare a elementelor propuse de Bailey, Spring, Reynolds și alții, Flavitsky notează că toate acestea au ca scop aranjarea elementelor. grafic în așa fel încât să identifice mai clar și mai figurat relația dintre elemente decât se obține în compilarea obișnuită de tabele. În acest sens, potrivit lui Flavitsky, „scopul este cel mai bine atins prin distribuirea elementelor pe curbe periodice, a căror natură, însă, nu este definită mai îndeaproape, întrucât în niciun caz nu este dată expresia analitică corespunzătoare. Între timp, numai acesta din urmă este capabil să determine cu

exactitate relațiile cantitative care stau la baza sistemului periodic” (p. 5 a lucrării citate mai sus).

Revenind la funcțiile trigonometrice, Flavitsky arată că cosinusul și sinusul nu pot exprima natura dependenței periodice a proprietăților elementelor de greutatea lor atomică, deoarece aceste funcții iau valori pozitive și negative numai atunci când trec prin zero, în timp ce modificarea în natura chimică a elementelor de la metalice la nemetalice, cu o creștere a greutății lor atomice, apare atât la valorile minime, cât și la cele maxime. (Aici, după cum vedem, autorul asociază natura metalică, deci electropozitivă a elementului cu valoarea pozitivă a funcției trigonometrice corespunzătoare, iar caracterul nemetalic cu valoarea sa negativă).

Condiția specificată este îndeplinită de funcțiile tangentă și cotangentă, deoarece, după cum notează autorul, o comparație a elementelor diferitelor perioade V cu valorile cotangente corespunzătoare în ordine oferă cele mai naturale grupuri. Totuși, după cum se știe, printre analogii mai grei ai azotului, oxigenului și fluorului, ca să nu mai vorbim de analogii borului și carbonului, există proprietăți metalice evidente care nu se încadrează în schema exprimată de funcția cotangentă; Faptul existenței grupului VIII, ca să nu mai vorbim de familia metalelor pământurilor rare, nu se încadrează în acesta, precum și existența unor analogi incompleti (de exemplu, sodiu, pe de o parte, cuprul, argintul și aurul, pe de altă parte). Imposibilitatea de a surprinde toate relațiile dintre elemente printr-o singură funcție matematică îl duce pe Flavitsky la concluzia că elementele care nu se încadrează într-un anumit

schema trebuie să aibă o structură diferită, mai complexă decât cele care se încadrează în ea. „Această complexitate”, remarcă autorul, „trebuie să ne gândim, poate fi totuși diferită, iar în acest caz elementele care reprezintă cele mai puternice abateri de la tipul general ar trebui să fie cele mai complexe” (p. 13 a lucrării citate mai sus)).

Acceptând că repetarea periodică a proprietăților elementelor se datorează nu numai masei lor (greutate atomică), ci și naturii mișcării atomilor înșiși ca particule întregi (viteza și direcția mișcării lor), Flavitsky își construiește ipoteza pe următoarea bază: periodicitatea elementelor se explică nu prin ceea ce este tipul repetat al structurii interne a atomilor, ci prin faptul că natura mișcării atomilor ca particule întregi se schimbă periodic.

Mai târziu, în cursul prelegerilor „Chimie generală și anorganică” (ed. 3, Kazan, 1898), Flavitsky și-a conturat punctul de vedere asupra acestui subiect și a oferit o diagramă a sistemului periodic de elemente bazată pe presupunerea că proprietățile elementelor pot să fie exprimată numeric prin funcția cotangentă. (Această diagramă este reprodusă în Sat. „Congresul Jubileu Mendeleev în Comemorarea a 100 de

ani de la nașterea lui D. I. Mendeleev" „Goshimtekhizdat, L., 1934, p. 68). În cursul prelegerilor menționate, Flavitsky a scris că dependența proprietăților elementelor de greutatea lor atomică poate fi exprimată prin formula

A. Cotang 2pp(r),

unde a este o constantă în funcție de alegerea măsurii proprietăților determinate de această funcție, iar y(p) este o anumită dependență de greutatea atomică (p. 429). Citând diagrama sa (p. 431), autorul subliniază: „În diagramă, elementele rândurilor impare sunt situate în prima, pare - în a doua jumătate a cercului. Un astfel de aranjament poate fi formulat astfel: elementele cele mai metalice și paramagnetice corespund primului semicerc sau sinurilor pozitive; elementele sunt cele mai puțin metalice și diamagnetice - al doilea semicerc și, în consecință, sinusuri negative.

Valorile lui Cotg-s pot caracteriza, de asemenea, corectitudinea modificării proprietăților elementelor acelorași grupe în funcție de greutățile atomice. O creștere a metalicității la metale și o scădere a proprietăților nemetalice la metaloizi pot fi exprimate ca o scădere a unghiului cotangent cu creșterea greutății atomice, ceea ce duce la o creștere a cotangentei în valoare pozitivă" (p. 431). Ulterior, autorul expune „ipoteza mișcării atomice și originea elementelor" (pp. 432-438). Mendeleev vorbește și despre părerile lui Flavitsky cu privire la dependența periodică a elementelor din art. 14 și 15 (p. 272 și 320 în volumul principal).

William Crookes și-a subliniat părerile despre sistemul periodic de elemente în lucrarea sa „Despre originea elementelor chimice" (traducere, Moscova, 1886). În această lucrare, Crookes a încercat să afle motivul diferenței dintre greutățile atomice ale diferitelor elemente și a ajuns la concluzia că această diferență ar fi trebuit să se datoreze temperaturii la care s-au format elementele: odată cu scăderea acesteia, elementele cu mai mari și ar putea apărea greutăți atomice mai mari. Crookes prezintă formarea unei scheme de dependență periodică a elementelor sub următoarea formă: să presupunem că un pendul oscilant trasează o linie cu capătul său; în acest caz, (pe măsură ce se răcește) are loc o alungire continuă a pendulului piti și, în consecință, o scădere a amplitudinii balansării; cu alte cuvinte, pe măsură ce se formează tot mai multe elemente grele, balansul pendulului este amortizat continuu. Rezultatul este o linie în zig-zag, care este împărțită printr-o linie dreaptă care trece prin mijlocul fiecărui zigzag în partea stângă (elemente paramagnetice) și partea dreaptă (elemente diamagnetice). Mijlocul, exprimând poziția de echilibru a pendulului, corespunde începutului fiecărei perioade. În partea stângă și dreaptă a acestuia, sunt plasate mai întâi elementele cu un atom, urmate de cele cu două, trei și, în final, cu patru atomice. Acestea din urmă sunt punctele de cea mai mare abatere a pendulului de la poziția de echilibru. Deci, deviând mai întâi la stânga de la starea

inițială de echilibru, pendulul, în urma hidrogenului, formează litiu, beriliu, bor și carbon (un element cu patru atomici); după aceea, pendulul începe să devieze spre dreapta și formează azot, oxigen, fluor în spatele carbonului, apoi, după ce a trecut de poziția de echilibru, sodiu, magneziu, aluminiu și siliciu (din nou un element cu patru atomi), etc. Pe o verticală linia care trece prin punctele de echilibru, depozitele sunt depuse valorile masei atomice. De asemenea, poate fi gândit ca un aranjament de elemente în șase curbe în formă de 8 care se înfășoară una peste alta într-o linie continuă (helix răsucit). Schemele lui Crookes sunt reproduse în Sat. „Congresul jubiliar Mendeleev. . .", 1934, p. 79-80. Există referiri la Crookes în art. 15 și în ext. 5h (p. 319-320 și 600 din volumul principal). (Pagina 217)

La p. 47. La o ședință a Departamentului de Chimie al Societății Chimice Ruse din 4 februarie 1888, D. I. Mendeleev, în numele lui B. N. Chicherin, a făcut un raport asupra raportului dintre greutățile atomice ale metalelor alcaline (vezi ZHRFHO, vol. XX, numărul 2, partea 2).Chimie, Secţiunea 1, 1888, p. 181). Rezumatul spune că, conform viziunii și calculelor lui Chicherin, metalele alcaline pot fi considerate ca materie principală, densificată cu o pierdere de volum. „Dacă considerăm că volumul unei unități de materie = 2, adică densitatea = 0,5. Din moment ce ud. volum Li \u003d 7: 0,59 \u003d 11,9, apoi pierderea volumului său \u003d 7 -2-11,9 \u003d 2,1 sau per 1 substanță \u003d 0,3 Pentru sodiu sp. volum =

- 23: 0,97 = 23,7, pierderea sa de volum = 23 2 - 23,7 = 22,3, iar pe 1 substanță = = 0,97; acest număr este legat de 0,3 sau pierderea volumului de litiu, deoarece greutatea unui atom de sodiu este la greutatea unui atom de litiu. Pentru potasiu, pierderea calculată este de jumătate sau de 4/8 ori mai mică, pentru rubidiu 3/8, pentru cesiu de 2/8 ori.

În același 1888, un articol mare de Chicherin a început să fie publicat sub titlul „Sistemul elementelor chimice” (ZhRHO, vol. XX, numărul 3, parte chimic, partea 1, 1888, Supliment, pp. 1-48). Numărul 7, partea chimică, partea 2, 1888, Supliment, pp. 49-103; XXIII, numărul 8, partea chimică, partea 1, 1891, Supliment, pp. 269-298). Judecând după faptul că Mendeleev a făcut o referire la opera lui Cicherin în 1889, până atunci ar fi putut folosi doar prima parte a acestui articol, care a fost publicată în 1888, ca să nu mai vorbim, bineînțeles, de scrisoarea lui Cicherin, raportată la o întâlnire. al RJHO în februarie 1888

Mai târziu, Chicherin a publicat o serie de alte articole pe aceeași temă, în special „New Research on the System of Chemical Elements” (ZhRFKhO, vol. XXIV, numărul 5, part chem., sec. 2, 1892, Supplement, pp. 1-21) și „Legile formării elementelor chimice” (ZhRFKhO, vol. XXXVI, numărul 3, partea chimică, sec. 1, 1904, pp. 359-401). În toate aceste lucrări, împreună cu clarificarea corectitudinii în schimbarea

volumelor atomice în funcție de greutatea atomică a elementelor, Chicherin a dezvoltat o viziune asupra structurii complexe a atomilor; în același timp, a aderat la interpretarea chimico-mecanică a elementelor, care corespundea opiniilor generale ale lui Mendeleev asupra elementelor; cu toate acestea, ideile concrete ale lui Chicherin nu erau doar pur ipotetice, ci și aveau legătură cu concepțiile lui idealiste filozofice generale și aveau un caracter clar exprimat natură-filosofic. Este posibil ca, din acest motiv, Mendeleev, ca naturalist-materialist strict, care a respins tot felul de concepte idealiste și construcții natural-filosofice străine de știința naturii, să se limiteze, referindu-se la ideile lui Cicherin, doar să prezinte formula sa empirică care leagă volumul atomic cu greutatea atomică a elementelor și nu a acceptat raționamentul teoretic al lui Chicherin privind aplicabilitatea legii gravitației universale la părțile interne ale atomilor, asupra structurii atomilor din materie concentrată în atomi de hidrogen și dintr-un tip special. a materiei difuze, ca să nu mai vorbim de presupunerea arbitrară că un atom este compus din patru părți constitutive: un nucleu central, un cerc, distanța dintre ele (determină volumul atomului) și din „centrul neutru” introdus în aceasta. decalaj. Toate acestea au fost pure presupuneri, nebazate pe experiență și contrar spiritului general al opiniilor lui Mendeleev asupra legii periodice. În special, Mendeleev nu menționează nicăieri împărțirea elementelor de către Chicherin în categorii și în funcție de care dintre cele patru componente enumerate mai sus

părți ale unui atom sunt predominante; În același timp, Chicherin a obținut elementele „formale” (obvkhM sau distanța dintre miez și cerc predomină), „material” sau „neutru” (predomină masele sau „centrul neutru”, care caracterizează excesul de masă), „ centrală” (predomină forța centrală) și „periferică” (cercul predomină).

Ideea lui Chicherin că atomii diferitelor elemente nu sunt altceva decât forme unice ale aceleiași substanțe, adică ideea materiei primordiale, nu a fost de acord cu opiniile lui Mendeleev.

În 1889, când art. 13 și în același timp se pregătea ed. 5 din Fundamentele chimiei, Mendeleev nu avea încă opera lui Chicherin în întregime. De aceea și-a făcut rezerva că încercarea lui Chicherin „până acum a atins mai îndeaproape doar metalele alcaline” și că, deși se poate vedea în ea cheia înțelegerii naturii elementelor, trebuie să aștepte sistemul său complet în pentru a judeca aceasta (pp. 217-218, în principal). volum). În ed. 5 din Fundamentele chimiei, Mendeleev a analizat mai detaliat încercarea lui Cicherin, și i-a criticat raționamentul teoretic, mai precis, natural-filosofic, afirmând că „această încercare prezintă multe abordări interesante, dar nu poate fi demontată doar pentru că nu este terminată” (vezi. add 1s, p. 462, ex. [11]). În următoarea ediție a cărții (1895), este exclusă condiția că „nu poate fi demontată deja pentru că nu este încă terminată”, deoarece, aparent, Mendeleev a considerat că apariția articolelor ulterioare ale lui Cicerin pe această temă este suficientă pentru a

judeca inconsecvenţa construcţiilor sale teoretice. În ed. 7 (1903) o expunere detaliată a opiniilor lui Chicherin, dată în ed. 5 (add. Is), a fost deja complet omis și a lăsat doar o indicație a relației empirice dintre volumele atomice și greutățile atomice ale metalelor alcaline, care a fost scrisă de Chicherin, iar Mendeleev notează variabilitatea unei astfel de proprietăți precum greutatea specifică a unei substanțe simple, pe care Chicherin își bazează calculele. În această formă, o referire la opera lui Chicherin a fost inclusă în Ed. Gardienilor. 8 „Fundamentele chimiei” (vezi Art. 15, p. 320 în volumul principal). (Pagina 217)

® Aici, ca și în altă parte, Mendeleev cere ca expresia algebrică sau reprezentarea grafică a legii periodice să satisfacă cerințele legii lui Dalton a raporturilor multiple, adică să arate prezența salturilor ascuțite, a pauzelor de gradualitate în trecerea de la element la element. Din acest punct de vedere, autorul analizează diverse metode de exprimare analitică și geometrică a legii periodice în Fundamentele chimiei (vezi Art. 15, pp. 319-321 în volumul principal). (pag. 218)

Până la p. 49. Pentru opera lui Lockyer, vezi Norman S. Lockyer. Spectroscopul și aplicațiile sale. (Prelegeri) Biblioteca pentru autoeducare, trad.

S. Zaimovsky, Moscova, 1901. Lectura a VII-a (p. 197 și urm.) descrie descoperirea heliului. În 1882, Lockyer, ca urmare a mulți ani de cercetare spectrală astrofizică, a publicat un articol în Proceed. al Societății Regale din Londra (t. 34, noiembrie), în care a emis ipoteza că la temperaturi și presiuni foarte ridicate, cum sunt, de exemplu, în Soare, elementele chimice sunt descompuse.

Părerile lui Lockyer Mendeleev luate în considerare în detaliu în prelegerile din 1886/87 (vezi add. 6p). Pentru o referire la predicția lui Lockyer despre heliu, vezi ext. 4g, p. 519 în volumul principal.

I. A. Kleiber a publicat un articol „Despre compoziția chimică a corpurilor cerești” cu o analiză critică a lucrării lui Lockyer, în special a lucrării sale din 1882, Kleiber a subliniat că ipoteza lui Lockyer despre descompunerea (disociarea) elementelor chimice de pe Soare nu ar trebui să fie identificat cu ipoteza lui Prout. întrucât Prout reduce elementele la o singură materie primară, iar pentru Lockyer tendința de a asocia o substanță (element) simplă cu fiecare bandă spectrală individuală este esențială.

Mendeleev se referă la munca consolidată a lui Kleiber în ZhRFHO, precum și la munca lui Lockyer și predicția sa despre heliu, în ed. 6 Fundamentele chimiei (vezi anexa 2s). Aceeași referință este repetată în ed. 8, pag. 592). (Pagina 220)

La p. 51. Lucrarea lui A. Pelopidas în sine nu a fost publicată; a fost tipărit doar un rezumat al mesajului pe care Mendeleev l-a făcut în

numele autorului la o ședință a Departamentului de Chimie al RFHO din 5 mai 1883. Rezumatul spune: „G. Pelopidas constată că variabilitatea compoziției reziduurilor complexe de hidrocarburi și azotate presupune, cu o ordine și o distribuție cunoscute a greutății și compoziției acestora, modificări exact aceleași sau foarte asemănătoare cu cele care se observă atunci când greutatea unui atom al elementelor se modifică. . Se remarcă o repetare a proprietăților, adică trecerea lor treptată în perioade care conțin același număr de membri ca pentru elemente, de la cele bazice, ca, de exemplu, în radicalii complecși de amoniu sau în alcool, C "H2lb1, la reziduuri acide etc. Deci, de exemplu, comparând în primul grup radicalul alcalin Na cu reziduul complex alcalin de tetraamoniu N(CrtH2n+1)4, adică cu NCw'H2,/<+4 (dacă 4n = m), și obținerea reprezentanților următoarele grupe cu o scădere a cantității de hidrogen, obținem pentru a șaptea grupă compoziția reziduului NCwH2w-2, iar reprezentantul acestei compoziții este sinerodul CN, analogul real al clorului sau fluorului ca elemente acide ale grupului 7. Ca un alt exemplu, domnul Pelopidas analizează o serie de reziduuri:

C"P{2"+i   C"NP;CuH2u_1;GnH2?i-2;CuH2p-3;C"H2"~4;C"H2i-5,

I   II III IV V VI VII

observând că este urmat din grupa VIII de C”H2”-b, iar din următorul, ■ din nou, grupa I, -C”H2”-7, de exemplu, restul benzenic CbH5 ca analog al C”H2” +1. În seria scrisă, dacă primii membri, de exemplu, C „H2” + 1 și OH2, sunt reziduuri de alcool, atunci ultimii membri sunt reziduuri acide, respectând legea de formare a etapelor superioare de oxidare, ca și pentru elemente. Deci, reziduul OH2"-4 din a șasea grupă, ca și elementele de sulf din aceeași grupă, tinde să dea

compoziţie anhidridă R03 hidrat » RH2O4

ca cele mai înalte forme de oxidare.

Într-adevăr, compușii din compoziția C”H2”-4O3 sunt anhidride ale omologilor acidului oxalic, iar hidratul RH2O4, având compoziția C”H2”-4H4O2 = C”H2”-2O4, este o expresie a compoziției acestor omologi. de acid oxalic. G. Pelopidas intenționează să prezinte o dezvoltare mai detaliată a ideilor sale în viitorul apropiat, iar prin declarația sa preliminară dorește să-și afirme dreptul de prioritate cu privire la aplicabilitatea principiilor sistemului periodic la luarea în considerare a compușilor organici ”(ZHRFHO, vol. XV, numărul 5, partea chimică, 1, 1883, p. 364-365).

Există o greșeală de tipar în abstract: în loc de R03 există R3O. În plus, unii dintre indici din formule sunt în partea de sus, în timp ce alții sunt în partea de jos; în scopul unificării, redactorii de pretutindeni le-au pus în frunte.

Pelopidas este menționat în art. 15 (p. 322 în volumul principal). Pentru comentariul lui Mendeleev asupra raportului lui Pelopidas, vezi ext. Zee.

Thomas Carnelly, care a contribuit la stabilirea legii periodice în știință prin cercetările sale fizice și chimice, a prezentat schema sa a sistemului periodic de elemente în Asociația Britanică în 1885 (dată în colecția „Jubilee Mendeleev Congress ...” , 1934, p. 67). Această schemă este așa-numita formă de scară a tabelului elementelor, care este o variantă a tabelului „lung” (perioadele sunt așezate în întregime una lângă alta). În același timp, Carnelly (cum au făcut mai târziu J. Thomsen și N. Bohr) conectează cu linii duble fiecare element inclus în perioada mică cu ambii analogi (compleți și incompleti) incluși în perioada mare; de exemplu, Na este legat prin două linii, pe de o parte, cu K și, pe de altă parte, cu Cu; Mg - cu Ca și Zn etc. la halogeni (C1 este conectat cu Br ca analog complet și cu Mn ca analog incomplet). (Pagina 222)

La p. 56. Mai târziu, în Fundamentals of Chemistry, Mendeleev a notat apărarea de către chimistul ceh Brauner a poziției asupra naturii diatomice a beriliului cu mult înaintea experimentelor lui Nilson și Peterson (vezi add. le). Cu această ocazie Browner

i-a scris lui Mendeleev: „În 1878 și 1881, în articolele mele despre greutatea atomică * a beriliului, am arătat că ai avut dreptate când ai plasat Be” = 9,1 în sistemul periodic {în locul} II-2. Deși Nilson și Petterson înșiși au confirmat acest lucru, dar nu au observat niciun cuvânt despre munca mea” (citat din cartea * „Materiale de istorie a chimiei interne”, ed. Academiei de Științe a URSS, 1950, p. 93). (pag. 228)

Până la p. 57. Notă* Vezi add. 4e. (Pagina 228)

Până la p. 58. Inițial, la 6 noiembrie 1886, AI Bazarov a vorbit la o ședință a RFHO (prezidată Mendeleev) cu un raport despre corectitudinea greutăților atomice ale elementelor (vezi add. Zee). Curând, sub titlul „Despre greutățile atomice ale elementelor” a fost publicată integral în ZhRFKhO, vol. XIX, nr. 2, h. chim., dep. 1, 1887, p. 61-73. Mendeleev se referă la această lucrare în art. 13. La începutul lucrării sale, Bazarov pune aceeași întrebare pe care Mendeleev o analizează și răspunde în art. 13 (vezi p. 226 în volumul principal). Bazarov scrie: „Greutățile atomice reprezintă o serie incoerentă de numere aleatoare sau există un fel de relație regulată între aceste numere” (p. 61 a articolului său). Pentru a răspunde la această întrebare, autorul expune în primul rând esența dependenței periodice a elementelor, care a fost găsită de D. I. Mendeleev.

„Legea periodicității descoperită de Mendeleev”, scrie Bazarov, „indică existența unei anumite legături între greutatea atomică și proprietățile elementelor. Odată cu creșterea greutății atomice,

proprietățile elementelor se modifică progresiv până la o anumită limită, dincolo de care o creștere suplimentară a greutății atomice ne întoarce imediat la punctul de plecare și redă caracterul original al elementului. O creștere suplimentară a greutății atomice produce din nou o schimbare progresivă a proprietăților, în plus, cu o regularitate atât de uimitoare încât fiecare element din a doua perioadă se dovedește a fi similar cu elementul corespunzător din prima perioadă. Dacă este așa, dacă există o astfel de relație între proprietățile unui element și greutatea sa atomică și dacă aceste proprietăți se schimbă atât de regulat, atunci este foarte probabil ca o anumită regularitate să existe în schimbarea greutăților atomice în sine. ” (p. 62).

Bazarov respinge ideea că această corectitudine poate fi exprimată într-o relație matematică simplă sau într-un mod grafic, geometric. El crede că este prea complicat pentru asta. În același timp, el pleacă în întregime de la poziția generală a lui Mendeleev că greutatea atomică a unui element, precum și toate cele mai importante proprietăți fizice și chimice, sunt determinate de locul unui element dat în sistemul periodic și, deoarece acest loc este totalitatea legăturilor și relațiilor unui element dat

cu vecinii săi din sistem (stânga și dreapta - orizontal, sus și jos - vertical), atunci greutatea atomică a unui element este determinată de valorile greutăților atomice ale vecinilor săi: „Valoarea greutatea atomică a fiecărui element”, subliniază Bazarov, „este determinată de valoarea greutăților atomice vecine orizontale și verticale din Tabelul periodic al elementelor” (p. 66).

În esență, această dispoziție este o repetare directă a ceea ce a fost spus de Mendeleev în 1870 (articolele 5 și 6) și este dezvoltată în detaliu în art. T (vezi pp. 126-128 în volumul principal). Dar Bazarov studiază în mod specific mișcarea diferențelor de greutăți atomice pentru elementele aranjate conform sistemului periodic. Astfel de cercetări au fost efectuate de Mendeleev încă din primele zile ale descoperirii legii periodice (vezi Art. 2, p. 22 în volumul principal și f. 3, ibid., p. 19); a continuat-o mai târziu (vezi Art. 5, ibid., p. 68, f. 12, Art. 6, ibid., p. 89 și jurnalul, început în noiembrie 1870, Arhiva Științifică, vol. I, 1953, pp. 612-613, unde este dat un tabel al mișcării diferențelor dintre greutățile atomice ale elementelor (vezi f. 31 din acest volum).

În urma cercetărilor sale, Bazarov ajunge la niște concluzii de natură mai mult sau mai puțin generală, care pot fi considerate ca o aproximare binecunoscută pentru clarificarea corectitudinii în modificarea greutăților atomice ale elementelor; unul dintre ele spune: „Creșterea greutății atomice se produce cu intensitate variabilă, cu un coeficient de creștere mai mic alternând cu unul mare și invers, dar în același timp atât coeficienții mici, cât și cei mari scad treptat” (p. 64). O altă concluzie: „Creșterea greutății atomice a elementelor similare din perioade diferite scade pe măsură ce crește greutatea

atomică, iar o scădere semnificativă alternează cu una semnificativă” (p. 65).

Aceste concluzii sunt subliniate de autor ca fiind de o importanță deosebită. Referiri la această lucrare a lui Bazarov sunt făcute și în art. 14 și 15 (p. 272 și 323 în volumul principal). (Pagina 230)

Ad articolul 14

Artă. 14 a fost scrisă în contextul declanșării unei crize în știința naturii, în condițiile unui nou test al legii periodice, cauzat de descoperirea gazelor inerte (argon și heliu), care la acea vreme nu și-au găsit încă loc în sistemul periodic și, prin urmare, îl pune pe Mendeleev în fața unei greutăți serioase. Simultan, a reapărut vechea dificultate cu greutățile atomice Te și J, deoarece Brauner a recunoscut că definiția sa inițială (Te = 125,1) era inexactă. Mendeleev a dedicat o parte semnificativă a artei. 14 „ În același timp, el analizează și alte obstacole care s-au ridicat

modalități de a dezvolta în continuare teoria legii periodice, inclusiv întrebări despre greutățile atomice ale Co și Ni (Co a avut o greutate atomică mai mare decât cea a Ni) și distribuția elementelor pământurilor rare în sistem. În contextul începutului unei defalcări abrupte a conceptelor și formulărilor anterioare de legi, o astfel de analiză a dificultăților cu care se confruntă legea periodică a avut o mare importanță, deoarece adversarii ei, dușmani ai atomismului și materialismului, precum W. Ostwald, lider al industriei energetice la modă de atunci, a încercat să profite de ele.

Artă. 14 este o continuare directă și o dezvoltare a art. 13. La un an de la publicarea în Rusia, art. 14, a fost tipărită în limba franceză sub titlul „Comment j'ai trouvé le système périodique des éléments” („Cum am găsit tabelul periodic al elementelor”) în Revue générale de Chimie pure et appliquée (vol. I, 1899). , Paris, p. 211, 510). Într-o notă, editorii acestei reviste au raportat că i-au cerut lui Mendeleev, cu ocazia alegerii sale în 1899 ca membru corespondent străin al Academiei de Științe din Paris, să scrie despre sistemul periodic. Traducerea art. 14 în franceză a fost făcut chiar de editorii. Cu ocazia alegerii lui Mendeleev, aceeași revistă Revue générale de Chimie (nr. 3, 1899, pp. 97-99) a publicat un articol de GE Jauhert „Mendeléeff”. Țesând amprenta ei în vol. 1050 al bibliotecii sale personale, Mendeleev a scris: „La alegerea mea la Academia din Paris” (Arhiva, vol. I, p. 130).

Până la p. 311. Vezi următoarea notă de la pag. 312. (P. 239)

La p. 312. Aici, în notă, ca și în alte locuri, Mendeleev folosește adesea termenii „materialism” și „idealism” nu într-un sens strict filozofic, ci în sensul lor lumesc, inexact. Prin materialism el înțelege recunoașterea concretului, a ceea ce este perceput senzual,

iar prin idealism a abstractului, a ceea ce poate fi conceput teoretic. (Pagina 241)

Până la p. 319. Aici se exprimă clar propoziția că locul acestor elemente în sistemul periodic a servit drept proprietate definitorie a elementelor încă necunoscute, ceea ce a făcut posibilă calcularea teoretică a valorilor proprietăților lor. (Pagina 261)

Ad articolul 15

Comentariile la acest articol pot servi, în primul rând, toate fragmentele din ed. 8 din Fundamentele chimiei, în al doilea rând, din alte ediții ale acestei cărți: din cap. a 27-a ed. 3 (adăug. 2 q) și ed. 4 (adăug. 1 d) și din Ch. 15 ed. 5, 6 și 7 (ext. Is, 2s și 3s).

Până la p. 254. Această frază, precum și tăblița a trei grupe de elemente date mai devreme, indică modul în care Mendeleev a ajuns la descoperirea legii periodice. Mendeleev a subliniat această cale într-un număr de lucrări.

bot (vezi adăugare 1, 3 etc.). Interpretarea acestui pasaj din „Fundamentals of Chemistry” în sensul că se presupune că indică faptul că Mendeleev a plasat mai întâi toate elementele pe un rând în funcție de greutățile lor atomice, apoi a descoperit periodicitatea modificărilor proprietăților, nu corespunde realității. . {pag. 288)

Până la p. 262. Un tabel cu volumele specifice de oxizi în această formă apare pentru prima dată în ed. 6 Fundamentele chimiei (p. 453). Apoi a fost reprodus cu o ușoară modificare (pentru A12O3, volumul de O = 1,2 wm. 1,3) în ed. 7 (p. 475) și în ed. 8 fara nici o modificare fata de ed. 7. În legătură cu tabelul de mai sus, acest tabel nu este dat în ext. Iar pentru ed. 6 (add. 6a) și ed. 7 (adăugarea 7a). (Pagina 303)

La p. 263-264. În această formă, acest tabel a apărut în ed. 7 „Fundamentele chimiei”. În acest caz, a) pentru Al, greutatea atomică a fost indicată ca 27,0 (și nu 27,1, ca în ed. 8); b) pentru Si - 28,4 (și nu 28,2); c) pentru Ge -72,3 (și nu 72,5); d) Se are 79? (nu 79,2); e) In are -114 (si nu 115); e) Sb are 120 (nu 120,2); g) pentru Pt - 194,9 (și nu 194,8); punctul de topire al Sb este de 432° (nu 630° ca în ed. 8). {pag. 305-306)

La p. 615. E. G. Baumgauer a publicat în 1870 broșura „Relații între greutatea atomică și natura elementelor chimice”, în care a încercat să pună în aplicare indicația lui Mendeleev că, dacă se conectează partea inferioară a coloanei a treia și a patra superioară etc. .., atunci „sistemul se va dovedi a fi în spirală” (vezi art. 2, p. 23 în volumul principal). În Baumgauer, sistemul periodic este prezentat în forma sa lungă, descrisă ca un aranjament spiralat al elementelor în succesiunea greutăților lor atomice. Elementele aceluiași grup sunt situate de-a

lungul diametrelor spiralei, cu o rază conținând elemente ale viitoarelor rânduri pare, iar cealaltă, care este o continuare a primei, conține elemente de rânduri impare. O versiune ulterioară a acestui tip de spirală este inclusă în Sat. „Congresul jubiliar Mendeleev. . .", 1934, p. 71.

Lucrarea lui Baumgauer este citată în ext. 1s (vezi p. 391 din volumul principal). În notele sale, Mendeleev a notat, de asemenea, despre pamfletul lui Baumgauer că acesta repetă principalele prevederi ale lucrărilor sale, ale lui Mendeleev. Astfel, în noiembrie 1870, în jurnalul său, Mendeleev exprima acest pamflet astfel: „Repetarea mea foarte sălbatică” (Arhiva științifică, vol. I, pp. 608-609). Articolul 7 Mendeleev nota despre cuvintele sale că „sistemul se va dovedi spirală”: acest lucru a fost spus în 1869 și reprodus literalmente în 1870 de Heinrich'oM Baumhauer'oM în broșură... Începutul și tehnicile principale sunt aceleași ca mine” (ibid., p. 321).).

F. N. Savchenkov vorbește despre opera lui Baumgauer în același sens în recenzia sa asupra operelor lui Mendeleev (a se vedea comentariile la articolele 2 și 6 din acest volum). (pag. 319)

Până la p. 616. Multă vreme, II Shenrock s-a angajat în elucidarea relațiilor dintre greutățile atomice ale elementelor. În 1890, a publicat (ZHRFHO, vol. XXII, numărul 2, partea chimică, sec. 2, p. 84) raportul său, realizat la al VIII-lea Congres al Naturaliştilor Ruşi, despre dependenţa greutăţii atomice de poziţia unui element în sistemul D I. Mendeleev. Iată o formulă empirică, conform căreia, cunoscând greutatea atomică a unui element, se pot calcula greutăți atomice mai mari ale altor elemente. În 1898, dezvoltând această idee, Shenrock a extins-o la elementele grupului IV (spre deosebire de Chicherin, care s-a ocupat de greutățile atomice ale metalelor alcaline, adică elementele grupului I). În raportul privind raportul dintre greutățile atomice ale elementelor grupului IV, realizat la Congresul al X-lea al Naturaliștilor Ruși (ZHRFHO, vol. XXX, numărul 6, partea chimică, sec. 2, 1898, p. 213), Shenrock înainte de 8.61

El a stabilit formula pentru acest caz: b p = a p - p GDθ an este greutatea unui element cu o greutate mai mică și bp - cu o greutate atomică mare. Totodată, autorul a publicat o altă lucrare, „On the Dependence of the Specific Weights of Group IV Elements on the Atomic Weights of the Elements of this Group” (ibid., pp. 213-214).

Este interesant de observat că în toamna anului 1870, Mendeleev a derivat o formulă empirică pentru determinarea greutății atomice a elementelor aceluiași grup IV (pentru subgrupul de carbon), adică doar grupul în care Shenrock a fost special angajat în 20 de ani. mai tarziu. Această formulă are următoarea formă (a se vedea f. 26 din acest volum): {P} \u003d 12 - | - 36 min - | - 1,7 min2, unde P este

greutatea atomică a oricărui membru al grupului IV și x este numărul ordinal al elementului din acest grup, numeric egal cu jumătate din numărul rândului în care se află elementul din grupa IV, a cărui greutate atomică trebuie determinată. Pentru C (n? = 0) P = 12, pentru Ti (x = 1y p = 49,7, pentru Zr (x = 2) P = 90,8, pentru Ce (n? = 3) P = 135,3 , pentru elementul necunoscut din al optulea rând (a? = 4) P = 183,2 (? Di = 180?) pentru Th (i? = 5) P = 234,5. Coincidența, după cum vedem, este bună. Dar Mendeleev nu și-a publicat calculul și a făcut nu o menționăm în legătură cu opera lui Shenrock.

Chiar mai târziu, în 1901, Shenrock a încercat să reprezinte sistemul periodic de elemente sub forma unei curbe logaritmice. (pag. 320)

La p. 620. Aici se exprimă o idee care se repetă într-un număr de lucrări ale lui Mendeleev (vezi add. 2f, 3g, 3h, 3s, 4s etc.). Mendeleev nu crede că descoperirea radioactivității a dovedit descompunerea și transmutabilitatea elementelor și descoperirea electronului - complexitatea și formarea lor din particule mai simple de materie (vezi notele și comentariile pentru a adăuga. 4s). (Pagina 327)

COMENTARII SUPLIMENTARE LA ANEXA DIN VOLUMUL PRINCIPAL

JK Anexele A

La ext. In absenta. Pe lângă tabelul de la ed. 1 „Fundamentele chimiei”, vezi ext. Despre {Page 339)

Până la p. 356. Denumirea tabelului este preluată din textul cărții, unde la pagina 356, imediat înaintea acestui tabel, se spune: „Să dăm un tabel de greutăți atomice ale celor mai obișnuite corpuri simple”. Aici, cu excepția unui carbon (C = 6), adevăratele greutăți atomice sunt date peste tot, dar nu vechile echivalente folosite de chimiști înainte de 1860 (adică înainte de congresul de la Karlsruhe). Este evident că s-a făcut o greșeală pentru C, deoarece în capitolul despre carbon (Capitolul 15) se spune că greutatea atomică a lui C este într-adevăr egală cu 12, dar că ponderea sa (adică greutatea atomică) a fost considerată anterior greșit. a fi 6. Tabelul este întocmit probabil la mijlocul anului 1868, deci înainte de descoperirea legii periodice.

Elementele (numerotate 22) nu sunt dispuse aici în ordinea greutății lor atomice, ci în funcție de atomicitatea lor, i.e. felul în care Mendeleev a intenționat inițial să le descrie în Fundamentals of Chemistry. Până la momentul în care acest tabel a fost întocmit și publicat în vol. 1 din Fundamentele chimiei au fost deja descrise de H (cap. 5), O (cap. 6 și urm.) și N (cap. I și G de mai jos). În spatele lor în vol. 2 au fost C (cap. 15 și urm.), C1 (cap. 21), J și alți analogi de clor (cap. 22).

Apoi, conform planurilor supraviețuitoare ale Fundamentelor chimiei, în partea a 2-a a cărții, Mendeleev a intenționat să descrie Na, K și alte metale alcaline, apoi Ag, S și alte elemente în aceeași ordine în care sunt enumerate în aceasta masa. Astfel, tabelul este, parcă, un plan

pentru aranjarea materialului referitor la toate elementele -} din Fundamentele chimiei.

32*

Este ușor de observat că acest plan se bazează pe așa-numita atomicitate. Mai întâi vin elementele „tipice” în ordinea crescătoare a atomitățiі lor de la 1 la 4 (în paranteze aici și mai jos este indicată valoarea atomicității):

H(1); O(2); N(3); C (4).

Apoi, în aceeași succesiune în ceea ce privește atomicitatea (de la 1 la 4), toate celelalte elemente sunt localizate, iar valoarea atomicității este uneori aleasă în mod arbitrar din mai multe numere diferite:

Na, K, Ag (1); S, Ca, Mg, Zn, Cu, Hg, Pb (2); P, Al, Cr, Mn, Fe (3); Si(4).

Dar dacă Na, K, Ag, Ca, Mg, Zn, Al și Si au aceeași valoare a atomicității (adică valenței), atunci celelalte elemente enumerate în acest tabel au două sau chiar mai multe valori diferite. Din această cauză, a fost imposibil să se construiască un sistem general de elemente pe o bază atât de slabă {vezi. Artă. 2, p. 12-14 în volumul principal; vezi si ext. 2o). (Pagina 339)

Până la p. IV. Reproduce aici art. 1. Elementele sunt deja aranjate în funcție de valoarea greutăților lor atomice, dar unele analogii rămân aceleași (comparați cu tabelul anterior). De exemplu, Cu și Hg sunt plasate în același rând, Pb este atribuit grupului de metale alcalino-pământoase, adică este luat ca element diatomic. Tabelul de proiect ($. 1) arată că inițial Mendeleev a încercat să pună Al și Fe pe același rând, luându-le, evident, pentru elemente triatomice, ca în tabelul anterior. Abia mai târziu, trecând de la „Experiența unui sistem de elemente” la „sistemul lor natural” (vezi tabelul următor), Mendeleev a eliminat inexactitățile din tabelul său, generate de încercarea inițială de a aranja elementele în Fundamentele chimiei conform lor. atomicitate. (Pagina 340)

La autocolant. Tabelul este lipit în fața paginii 1 în partea a 2-a a ed. 1 Fundamentele chimiei. Titlul acestei părți a cărții (p. 945) spune: „Tabelul elementelor din sistemul natural, la începutul volumului”.

Tabelul diferă de altele asemănătoare, pe care Mendeleev le-a întocmit cu puțin timp înainte, în noiembrie 1870 (articolele 5 și 6) și puțin mai târziu în iulie 1871 (articolul 7). Caracteristica sa este că de fapt constă din două mese diferite: centrală și laterală.

Tabelul central este un sistem „scurt” de elemente și reproduce practic tabelele întocmite de Mendeleev în noiembrie 1870 (p. 5 și 6). Principala sa diferență față de acestea din urmă constă în încercarea de a include în el nu numai un argument (greutatea atomică), ci și o funcție periodică — chimică (compoziția compușilor) și fizică (starea lor de agregare și solubilitate). Se poate presupune că acest tip de date au fost tipărite pe cardurile pe care le folosea Mendeleev la deschidere

legea periodică (vezi Art. 15, p. 326 în volumul principal). În plus, textul tabelului a fost modificat față de tabelul din art. 6:

a) formula pentru compoziția compusului hidrogen superior pentru gr. III, stând între paranteze cu un semn de întrebare „(RH_5?)”; în locul ei se pune o linie;

b) locurile elementelor lipsă și elementelor care sunt slab studiate, îndoielnice în ceea ce privește valorile exacte ale proprietăților lor, sunt indicate printr-o linie, sub care valorile estimate ale greutății atomice și, uneori, alte proprietăți; sunt puse; c) sunt introduse simboluri (cu semn de întrebare) pentru trei ekaelemente prezise de Mendeleev: Eb, El și Es; d) pentru Ti a fost introdusă pentru prima dată greutatea atomică corectată = 48, alături de cea găsită empiric (50?); e) pentru Es, sunt indicate suplimentar compoziţia aşteptată a oxidului său (EsO_2?) şi faptul că Es este, eventual, ilmeniu (a II); Mendeleev a exprimat prima dată această idee la 1 ianuarie 1871 (Arhiva științifică, vol. I, p. 627, notă); f) pentru Yt, greutatea atomică estimată (?88) este indicată și găsită empiric (92) între paranteze, iar aceste date sunt plasate sub linie, ca și când locul lui Yt nu ar fi fost determinat suficient de ferm, iar greutatea atomică a acestuia (88) nu fusese încă confirmată din experiență. Mai târziu (decembrie 1871), Mendeleev a vorbit despre această problemă cu toată hotărârea (articolul 9); (g) greutatea atomică Te este indicată corectată, egală cu 125, iar găsită empiric (?128?) este plasată între paranteze cu două semne de întrebare; h) locul III-6, unde la art. 6 era „- = 137”, completat condiționat, sub linia La, indicând că și Di ar putea sta aici: „? 138 = La? = Di? = (144)"; se preferă La, deoarece La = 138, dar nu Di = 144 poate deveni între Ba = 137 și Ce = 140; în conformitate cu aceasta, aici sunt date formulele compuşilor La, dar nu şi Di: „? La_2O_3 LaX_3? i) pentru Ce, pentru prima dată, este indicată greutatea atomică corectată = 140, iar între paranteze este cea găsită empiric (138?); j) greutăți atomice determinate probabil pentru 15 elemente, care, după Mendeleev, ar fi trebuit să ocupe locuri între Ce = 140 și Er = 178?; greutățile atomice ale acestor elemente, nedescoperite încă, trebuie să fi fost între 142 și 177; j) la locul III-8, condiționat (sub linie) se pune Er; i se atribuie o greutate atomică corectată de ?178, iar cea găsită empiric (169) este dată în paranteze; k) Mendeleev a pus în mod condiționat (sub linie) Di pe locul următor IV-8, deoarece greutatea sa atomică ?180 corespunde poziției dintre ?178=Eg? şi Ta = 182 şi a indicat

formulele compuşilor? DiO2 DiX4?; dar în același timp este indicat aici ca posibil candidat pentru același loc - La (187); l) în locul VII-8 (între W = 184 și Oz = 193), greutatea atomică 190 este dată sub linie; m) se corectează greutăţile atomice ale lui Os şi Ir: Os = 193, Ir = 195, iar deasupra acestora sunt indicate cu un semn de întrebare greutăţile atomice constatate empiric Os 199?, Ir 198?; o) între Bi = 208 și Th = 231 sunt date (sub linii) greutăți atomice pentru cinci elemente nedescoperite de la 210 la 227); o) greutatea atomică a lui Th se reduce de la 232 la 231; p) în loc V-10

în mod convențional (sub linie) greutatea atomică este 235; c) în mod convențional (sub linii) sunt date greutăți atomice pentru cinci elemente transuraniu care nu au fost încă descoperite (de la 245 la 250).

Masa laterală reprezintă un sistem „lung” de elemente, iar în el Di? plasat între Ba și Ce, iar La între Er? și Ta. Acest tabel este practic un tabel lung incomplet dat în textul ed. 1 Fundamentele chimiei (add. 2b, p. 376 în volumul principal). Aici se adaugă doar două perioade mici și H, care lipseau acolo.

Ulterior, Mendeleev a făcut o serie de modificări la aceste tabele (a se vedea tabelele 1 și 2, articolul 7) și a făcut, de asemenea, câteva corecții în ele manual. Toate aceste modificări sunt rezumate în tabelul atașat la începutul părții 2 ed. 2 „Fundamentals of Chemistry” (vezi tabelul, pe spatele insertului).

În edițiile ulterioare ale sistemului său de elemente, Mendeleev nu a mai conectat niciodată lucrările a două tabele într-un singur loc - „lung * (lateral) și „scurt” (central). Apoi a împărțit ambele tabele în două speciale: 1) a început să numească tabelul „lung”: „Tabelul 1” (Art. 7), „Experiența sistemului de elemente” („Fundamentals of Chemistry”, ed. 2). , p. IV), „ Sistem periodic de elemente” („Fundamentele chimiei”, ed. 3, p. 1432), „Sistem periodic de elemente. . . Aranjarea elementelor pe perioade” („Fundamentals of Chemistry”, ed. 4, p. XVI) etc.; 2) a început să numească tabelul „scurt” „Tabelul 2” (v. 7) sau nu i-a dat un nume special (vezi pe spatele acestui insert); sau numit: „The Periodic Table of Chemical Elements Based on Their Atomic Weight and Chemical Similarity” („Fundamentals of Chemistry”, ed. 3, p. XII), „The Periodic Table of Chemical Elements. Dispunerea elementelor în grupuri și rânduri ”(„ Fundamentele chimiei, ed. 4, p. XV), etc. (P. 340/341, insert)

La ext. 2a. Până la p. IV. Acest tabel este plasat după prefața la ed. 2 (la începutul părții I). Mendeleev și-a păstrat numele original, care a apărut în ed. 1 „Fundamentele chimiei” și art. 1. Aceasta arată că în 1872 Mendeleev nu încetase încă să ia în considerare sistemul pe care l-a propus, chiar și în forma sa îmbunătățită, deocamdată doar o experiență a unui sistem de elemente.

Tabelul îl reproduce exact pe cel care a fost tipărit în toamna anului 1871 în Art. 7 la rubrica „Tabelul 1”. În același timp, a fost reprodusă chiar și o greșeală de scriere, pe care Mendeleev a corectat-o manual în tipărirea articolului indicat: un semn de întrebare a fost omis înaintea erbiului. Această greșeală a fost corectată aici. Aparent, pregătind ed. 2, Mendeleev a înlocuit originalul „Experiența unui sistem de elemente”, publicat în ed. 1, un tabel de la art. 7 (pag. 341).

Spre spatele autocolantului. Tabelul ^ îl reproduce în principiu pe cel imprimat pe partea din față a insertului (din ed. 1). Cel mai semnificativ

modificările acesteia se referă la aranjarea elementelor pământurilor rare și la greutățile atomice ale acestora. Autorul s-a angajat în studiul acestor elemente anume în 1871, după publicarea ultimului număr al ed. 1 și în timpul pre-presa ed. 2. Prin urmare, este firesc ca în acest loc al sistemului periodic să se poată face rafinări suplimentare. Într-un tabel similar din ed. 1 (februarie 1871), locurile corespunzătoare erau următoarele:

?88 = Yt?(92) ? Yt_2O_3, YtX_3?

177

?138 = La? = Di?(144) ?La_2O_3, LaX_3?

Ce 140 (138?)

$CeCl_3$, Ce_2O_3

CeX_3, CeX_4, CeK_2X_3

142

?178 = Er?(169) ?Er_2O_3, ErX_3?

?18u = Di? = La (187) ?DiO_2, $D'X_4$?

Acest aranjament a mărturisit că Mendeleev a ajuns la concluzia finală doar în ceea ce privește locul ceriului și greutatea sa atomică4 (Ce = 140). Cât despre ytriu, lantan, didimiu și erbiu, el a lăsat deocamdată întrebarea deschisă. În special, el nu a putut decide ce element - lantan sau didimiu - ar trebui să-și ia locul în sistem înainte de ceriu și care - dedesubt. Prin urmare, a lăsat ambele elemente aici și acolo în același timp, indicând doar prin formule pentru compoziția oxidului și a sărurilor că există o mare probabilitate ca lantanul să stea în fața ceriului și didimiul sub ceriu. Dar într-un alt tabel, plasat în ed. 1, pe marginea celui abia luat în considerare (vezi fața

întunericului), este dat un aranjament ușor diferit al acelorași elemente și anume:

YT?

Di Ce –

– Ei?

În tabel. 1 și 2, plasate la art. 7 (iulie 1871), Mendeleev a adoptat tocmai această ultimă aranjare a acestor cinci elemente, care se reflectă în tabelul anterior (vezi add. Ia, p. IV). Pregătind însă, aparent, ed. 2 din Fundamentele chimiei, la mijlocul sau sfârșitul anului 1871 a făcut o nouă corecție la tabelul corespunzător ed. 1: a bifat simbolurile și numerele tipărite cu un creion roșu, astfel încât s-a obținut un nou aranjament de cinci elemente cu următoarele greutăți atomice (și numărul 138 pentru ceriu s-a dovedit a fi barat):

89 Yt

La 139

De exemplu 170

Ce = 140

Di = 175-190.

Mendeleev a făcut această corecție în copia sa personală, partea 2 ed. 1 „Fundamentals of Chemistry", care este stocat în biblioteca sa de la Muzeul-Arhiva de la Universitatea de Stat din Leningrad (v. 1010). Tabelul este reprodus în Vol. I al Arhivei Științifice, p. 218, f. 33 (vezi f. 29 din acest volum).

Cu toate acestea, mai târziu, în 2 din cartea sa, Mendeleev s-a întors în locația pe care a adoptat-o în vara anului 1871 în Art. 7. În conformitate cu aceasta, a schimbat locul indicat al tabelului după cum urmează:

Yt = 88?

?Yt_2O_3, YtX_3?

Di = 138? Ce–140 (138?)

? Di_2O_3, DiX_3? $CeCl_3$, Ce_2O_3, CeO_2 "Ï42

CeX_3, CeX_4, CeK_2X°

Er=178?   La=180?

177 ?Er2O3, ErX3?   ?LaO2, LaX4?

Alte modificări în tabel, comparativ cu un tabel similar de la ed. 1, foarte minor: 1) masă laterală eliberată; 2) titlul este omis: 3) explicația denumirilor, încadrată într-un cadru ondulat, este plasată ceva mai jos, astfel încât semnele: H = 1 și HX să fie în aceeași linie nu cu formulele oxizilor superiori (cum este a fost în ed. 1), dar cu formulele compușilor cu hidrogen și cu hidrogenul însuși H = 1, stând în grupa I; 4) primele două rânduri sunt numerotate, iar doar al doilea se numește tipic, dar nu al doilea și primul (seria hidrogenului) împreună, așa cum era în tabelul ed. 1; 5) indicarea perioadelor a fost omisă; au mai rămas doar rânduri. {pag. 3401341, spatele insertului)

La ext. In spate. La pagina XI. Prima parte a noului nume al tabelului: „Tabelul periodic al elementelor chimice” a înlocuit cuvintele originale: „Experiența sistemului de elemente”; a doua parte – „pe baza greutății lor atomice și a similitudinii chimice” – a rămas aceeași.

Tabelul reproduce baza tabelului de elemente (fără titlu) din ed. 2 cărți (add. 2a) și, în consecință, Tabel. „Sistemul natural de elemente al lui D. Mendeleev” din ed. 1 (adăug. Ia). Toate detaliile fostului tabel sunt omise, inclusiv semnul egal care se afla odinioară între ele

ment și greutatea atomică. În esență, în tabelul din 1877 (ed. 3) se fac următoarele modificări față de cel care a fost publicat în 1873 (ed. 2).

a) Galiul („68 Ga”) este inclus în locul în care a stat „? 68 \u003d El?”.

b) Greutățile atomice ale ceriului au fost modificate: în locul fostului „Ce = 140 (138?)” se pune „Ce 139”; erbiu (de la „178?” la „175”); pentru lantan (de la „180?” la „138”); didyma (de la „138?” la „142?”); pentru titan: în locul fostului „Ti = 48· (50?)” se pune „Ti = 48”; pentru toriu (de la 231 la 234); pentru teluriu: în locul fostului Te = 125 (128?) "," se pune 125 Te "și semnul întrebării este îndepărtat din greutatea atomică a ytriului (88).

c) S-a schimbat amplasarea elementelor de pământuri rare: în locul precedentului

Yt = 88?

Di=138? Ce = 140 (138?)

Er = 178? La = 180?

dayo noua aranjare a acestor cinci elemente

Yt=88

La? 138   Ce 139 Di?142?

De exemplu,   175? 180.

Aici a fost deschis din nou un loc liber pentru un analog necunoscut al zirconiului cu o greutate atomică de 180 (adică pentru viitorul hafniu), ca în primul tabel (martie 1869) (v. 1 și 2, ext. la).

d) Mendeleev a lăsat presupusele valori ale greutăților atomice numai în acele locuri goale ale sistemului, care ar fi trebuit să fie ocupate de elemente care nu fuseseră încă descoperite cu proprietăți suficient de clar identificate; astfel de locuri din masă s-au dovedit a fi doar socrul; au fost: ?44, 72?, ?100, ?180, ?190 şi ?237; o astfel de separare a greutăților atomice ale acestor elemente aducea în prim-plan doar acele predicții care puteau fi făcute mai mult sau mai puțin precis și în detaliu; de interes deosebit este includerea ekatantalului (?237), adică viitorul protactiniu, printre astfel de predicții.

e) Pentru grupa VIII se introduce între paranteze formula de compoziţie a compuşilor hidrogen (R2H); este plasat deasupra coloanei verticale Fe—Ru—Os. Formula compusului cu oxigen superior (RO4) de mai jos este, de asemenea, cuprinsă între paranteze. (Pagina 342)

La p. 848. Tabelul este dat în cap. a 27-a ed. 3 din Fundamentele chimiei, cu o serie de elemente tipice plasate separat în restul acesteia. Acest tabel este în esență un tabel incomplet din cap. 19-

ed. 1 (partea 2) din Fundamentele chimiei (vezi p. 376 în volumul principal), precum și, respectiv, măsuța laterală plasată la începutul părții 2 a acestei cărți (vezi add. ia, insert). Comparativ cu tabelul incomplet de la ed. 1, aici s-au efectuat următoarele modificări: a) au fost introduse subtitluri - „rânduri pare” (pentru partea stângă) și „rânduri impare” (pentru partea dreaptă); b) Ga adăugat; c) exclus din tabelul Di și înlocuit cu La; locul La este lăsat gol; d) semnele de întrebare au fost eliminate din Er, La și Y, iar simbolul de ytriu este scris Y, nu Yt, ca înainte; e) printre metale gr. I rândurile impare sunt împărțite în două coloane: 1) Gu, Ag, Au și 2) Na, iar iodul Na este punctat, subliniind că acestea nu sunt locuri goale în tabel, ci ocupate de metalele adiacente acestora din stânga. , respectiv, adică de ex. Cu, Ag, Au; f) în locurile goale în care s-ar putea aștepta noi elemente, fostele liniuțe (liniute) sunt înlocuite cu semne de întrebare (eka-bor, ekasilicium, eka- și dvimanganese, ekacerium și ekatantal), în alte cazuri fostele liniuțe (liniute) sunt stânga.

Denumirea tabelului a fost preluată de redactori din text, unde se spune despre el: „În tabelul atașat, toate celelalte elemente (cu excepția celor tipice date mai sus. - Nd.) sunt localizate nu pe grupuri și rânduri. , dar pe perioade.” (Pagina 343)

Până la p. 855. Tab. 1 este un tabel semnificativ extins din cap. a 6-a ed. 1 „Fundamentals of Chemistry” (partea 1, p. 199). Să prezentăm această ultimă coloană fără ultima coloană, în care sunt indicate distanțele dintre centrele atomilor, calculate ca rădăcină cubă a volumului atomic:

	LiNaKGuAgBeMgGaZnSrGd
P	7233963,41089,4244065,287,6112
d	0,5940,950,878,810,52,11,741,587,12,57,61
P/d	11,824,244,87,210,34,513,825,39,235,013,0

Tab. 1 a fost întocmit conform disertației lui Mendeleev din 1856 (vezi frunțile 2j și 2k) și a comunicării sale făcute în august 1869 (articolul 3), iar toate datele au fost verificate cu surse ulterioare. Pregătindu-se pentru acest mesaj (art. 3), Mendeleev a făcut o recalculare detaliată a valorilor volumelor atomice pentru aproape toate elementele, a redus noile date pe care le-a primit, mai întâi parțial, apoi complet, în serii corespunzătoare sistemului periodic de elemente. Mai târziu, în toamna anului 1870, în cursul prelegerilor de chimie generală, Mendeleev a alcătuit din nou „Tabelul elementelor cu volumele lor specifice” (vezi add. Zn, cf. 22).

Alcătuirea tabelului. 1 pentru ed. 3 din cartea sa, Mendeleev, se pare, „a folosit parțial calculele sale anterioare, completându-le cu altele noi.

date, de exemplu prin adăugarea de date despre zirconiu, galiu, niobiu, lantan, didimiu și alte elemente.

Locul mesei. 1 inch. a 27-a ed. 3 Fundamentele chimiei (vezi add. 2q). {pag. 344)

Până la p. 857. Tab. 2 este compilat, de fapt, complet nou, ca în ed. 1, au fost date numai date împrăștiate cu privire la volumele specifice de oxizi ale elementelor individuale în comparație cu volumele specifice ale altor compuși ai acelorași elemente (vezi pp. 202 - 203 ed. 1 din Fundamentals of Chemistry, Part 2). Punând aceste date împreună, obținem următorul tabel:

Formula	. Na2OK2OMgOCaOZnORIOsp2OCuOAg2O
Greutatea particulelor. . .	. 6294405681.2233132.879.4216
Oud. greutate	. 2,82,73,73,175,69,35,76,27,2
Volumul particulelor.	.2235И181524251332

La alcătuirea tabelului. 2 Mendeleev a folosit parțial date din lucrările sale anterioare: 1856 (add. 2j și 2k), 1869 (Art. 3) și mai ales materiale din prelegerile din 1870-1871, precum și materiale pregătitoare pentru art. 3 (vezi Arhiva științifică, vol. I, pp. 240-241, 521-531, în special f. 38 la p. 528, care este un sistem periodic

de elemente cu volume de oxid, precum și un tabel cu volume de oxid pe p. 572, 585 și 586-587). Comparativ cu aceste date din tabel. 2 nu oferă aproape nicio informație suplimentară. Locul mesei. 2 în cap. a 27-a ed. 3 (vezi add. 2q). {pag. 345)

La p. 1432. Masa era formată dintr-o masă lungă în ed. 2 (add. 2a, p. 341 în volumul principal) când se transformă din orizontală în verticală (din punct de vedere al aranjamentului grupelor). Tabelului i s-a dat un nou titlu, similar celui dat la începutul ed. 3 (ibid., p. 342). Diferența față de tabelul din ed. 2 este după cum urmează: a) greutățile atomice sunt omise, rămân doar simbolurile elementelor; b) elementele tipice (îngroșate) sunt în general scoase din el ca o serie specială din H. . . la F; c) sunt incluse numere de grupuri (cifre romane), care sunt plasate nu deasupra seriei tipice, ci sub aceasta; d) Ga este inclus; e) elementele din pământuri rare sunt dispuse diferit, dar nu la fel ca în tabelul dat la începutul cărții (ad. Za, p. XII, p. 342 în volumul principal):

Pagină XII: La? Ge   Di? Pagină 1432: LaSe?

De exemplu ?180EgDi?

Acest aranjament reproduce corecțiile pe care Mendeleev le-a făcut în vol. 1010 al bibliotecii sale personale (vezi Arhiva științifică, vol. I, pp. 217-218, f. 29). (Pagina 346)

La ext. 4a. Până la p. XV. Tabelul este intitulat la fel ca și tabelul lung dat la sfârșitul părții 2 ed. 3, cu adăugarea cuvântului „chimic” înaintea cuvântului „elemente” (p. 346 în volumul principal). Dar în forma sa nu este „lung”, ci „scurt”. Prin urmare, ca subtitlu, se indică aici „dispunerea elementelor în grupuri și rânduri”. Dar, ca și în acel tabel, aici nu sunt date greutățile atomice, ci doar simbolurile elementelor. În caz contrar, păstrează caracteristicile care se aflau într-un alt tabel plasat în aceeași ediție anterioară (p. 342 în volumul principal): sunt indicate grupele, seriile și formele de hidrogen și compușii superiori ai oxigenului, cu formulele compușilor cu hidrogen rămase la sus, iar oxigenul s-a mutat în jos.

Modificările față de tabelele ediției precedente sunt următoarele: a) se include scandiul (Sc); b) iterbiul (Yb) a înlocuit erbiul; c) semnul întrebării a fost scos de pe didimul plasat în locul V-8; d) locul de sub ceriu IV-10 este lăsat liber; e) elementele ușoare de la H la Na sunt cu caractere aldine (ca de obicei); e) compoziţia compuşilor hidrogen pentru gr. Vili (R2H); g) parantezele sunt îndepărtate, în care a fost inclusă formula compușilor cu oxigen superior pentru aceeași grupă (BO4). (Pagina 347)

La p. XVI. Titlul tabelului este practic același cu cel al tabelului „scurt” din ediția precedentă (p. 342 în volumul principal), doar în locul ultimelor cuvinte „și asemănarea chimică” din ed. 4 este spus mai

pe larg: „exprimând asemănarea lor și corespunzând capacității lor de a se combina cu oxigenul, hidrogenul și alte elemente”.

Acest tabel, spre deosebire de cel precedent, este lung. În conformitate cu aceasta, „aranjarea elementelor pe puncte” este indicată ca subtitlu și se adaugă o explicație: a) elementele tipice (de la H la Na) sunt separate printr-o bară dublă, care, în plus, au un semn egal între simbolul elementului și valoarea greutății atomice și b) sunt situate „în partea de sus a tabelului sunt elemente de rânduri pare, în partea de jos - rânduri impare”.

Se repetă numerele grupelor: mai sus (de la I la VII) și mai jos, după grupa VIII (tot de la I la VII), precum și formulele compușilor cu oxigen superior.

În plus, patru formule de compuși cu hidrogen sunt indicate separat pentru seria tipică: (H4C), (H3N), (H2O) și (HF).

Perioadele sunt evidențiate în același mod în care se face în tabelul atașat la partea 2 a ed. 1 (vezi add. la, insert); dar acolo prima perioadă a acoperit elemente de la Na la Si; al 2-lea - de la C la Ag etc., deci una peste alta

au fost garantate cinci perioade; rândul tipic a fost evidențiat separat și a stat în afara oricărei perioade; în ed. 4 „Fundamentals of Chemistry” prima perioadă începe cu Li, adică include elemente tipice (minus H) și se termină cu C1, adică acoperă ambele perioade mici; A 2-a perioadă - de la K la Bg - reprezintă prima perioadă mare; a 3-a - de la Rb la J - a 2-a perioada mare; a 4-a și a 5-a-3-a perioadă mare, inclusiv familia elementelor pământurilor rare; în cele din urmă, a 6-a perioadă este ultima perioadă majoră, incluzând, după cum știm acum, familia actinidelor. Astfel, comparativ cu tabelele anterioare, în ed. 4 există o aproximare remarcabilă a tabelului „lung” de elemente la forma sa modernă.

Toate greutățile atomice sunt rotunjite la unități întregi, inclusiv Be și Al (cu excepția unui C1).

Comparativ cu ed. 3 a făcut următoarele completări și modificări:

a) în loc de „? 44” este „Sc 44”;

•b) în loc de „Co 59” este „Co 58”;

c) în loc de „68 Ga” este „Ga 69”;

d) în loc de „Yt 88” este „U 89”;

e) în loc de „? 100, Ru 104” este „---, Ru 103”;

f) în loc de „125 Te” este „Te 125?”;

g) în loc de „Ce 139, Di? 142?" standuri „Ce 142, Di 146”;

h) în loc de "Ex. 175,? 180" este "Yb 173";

i) în loc de „? 190, Os 193, Ir i 95, Rt 197, Au 197" • în valoare de „–, Os 192?, Ir 193, Pt 195, Au 196";

j) în loc de „207 Pb, 208 Bi” este „Pb 206, Bi 209”;

j) în loc de „Th 234” este „Th 231”.

În al doilea rând, masa este plasată chiar la sfârșitul ed. 4, la pagina 1158. (Pagina 348)

Până la p. 679. Tabelul coincide aproape în totalitate cu un tabel similar din ed. 3 (vezi p. 343 în volumul principal). Modificările se fac numai în trei locuri: a) Sc este inclus; b) Er este înlocuit cu Yb; în gr. V (lângă Ce) este plasat Di. În plus, Na este listat de două ori: printre elementele tipice și într-o perioadă scurtă printre alte elemente. (Pagina 349)

Până la p. 686. Tab. 1 reproduce tabelul corespunzător. 1 din cap. a 27-a ed. 3 Fundamentele chimiei (vezi p. 344 în volumul principal). Se deosebește prin aceea că, în primul rând, volumele specifice corpurilor simple sunt dispuse după sistemul periodic de elemente (cf. mai sus, add. 4a, p. 348 în volumul principal); în al doilea rând, pentru C, P și S se aleg volumele unor astfel de modificări, pentru care valorile densității sunt maxime (în locul celor două valori date în ed. 3); în al treilea rând, unele date au fost rafinate și completate.

În special, s-au făcut modificări la următoarele substanțe simple: a) Fi

se dă o nouă valoare a densității (d = 1,64) în locul celei anterioare (2,1); în consecință, valoarea volumului specific a crescut de la 4,5 la 5,5; b) sunt incluse valorile densităților și volumelor specifice de N și O, care au fost complet absente în ed. 3; aceasta se datorează faptului că în 1879 Pictet și Cagliette au obținut pentru prima dată aer lichid; c) pentru exasilicon se stabilește valoarea estimată a volumului specific: 12?, ceea ce nu s-a făcut în ed. 3; d) pentru Ag- se indică d = 10 (în loc de d = 10,5 în ed. 3), dar valoarea volumului specific rămâne aceeași (v = 10); e) valorile densității pentru Ba, La, Ce și Di au semnele de întrebare eliminate din ediția precedentă; f) pentru Os, se dă o nouă valoare d = 22,5 (în locul precedentului d = 21), dar valoarea volumului specific rămâne neschimbată (v = 9); g) pentru U, în locul precedentului d = 18.4, se dă noua valoare d = 18.l. (pag. 350)

Până la p. 687. Tab. 2 reproduce tabelul corespunzător. 2 din cap. a 27-a ed. 3 „Fundamentals of Chemistry” (vezi p. 345 în volumul principal). Diferența sa față de precedenta este că, în primul rând, în ea, ca în Tabel. 1, volume specifice de oxizi: dispuse după tabelul periodic al elementelor (vezi mai sus, p. 348 în volumul principal); în al doilea rând, formulele pentru compoziția oxizilor sunt plasate pe marginea tabelului (cum făcea de obicei Mendeleev în tabelele care descriu sistemul periodic), iar în interior sunt indicate doar elementele corespunzătoare; în al treilea rând, datele pentru azot și peroxizi sunt date mai jos, așa cum a făcut Mendeleev în 1871 (vezi Art. 8, f. 13 la p. 179 în volumul principal); în al patrulea rând, pentru unii oxizi (față de ed. 3), densitățile sunt rotunjite (H_2O, H_2O_2, SiO_2, SQ_3), pentru alții sunt omise cu totul (CoO, Co_2O_3, Sb_2O_3, BaO_2), pentru alții sunt reintroduse (Li_2O, N_2O_5, Sc_2O_3, In_2O_3); decât volumul specific - nu 4,5, ci 5,5. Notă. 1 și 2, care erau în ed. 3 au fost omise și a fost adăugată o nouă notă despre Yb. (Pagina 351)

La ext. 5a. La p. VII. Tabelul periodic plasat aici este un scurt tabel al elementelor aranjate „pe grupuri și rânduri”. Comparativ cu tabelul corespunzător din ed. 4 (vezi add. 4a „p. 347 în volumul principal) din tabel ed. 5, au fost făcute două modificări: 1) Ge a fost adăugat și 2) Di a fost chestionat. (pag. 352).

Până la p. VIII. Tabelul periodic plasat aici este un tabel lung de elemente, distribuite „pe perioade”. Prin comparatie. cu tabelul corespunzător din ed. 4 (vezi add. 4a, p. 348 în volumul principal) din tabelul ed. 5 au fost efectuate următoarele modificări: 1) s-a schimbat titlul; 2) toate perioadele sunt împărțite în două grupe: mici (1 și 2) și mari (de la 1 la 5); 3) linia dublă care despărțea ed. 4

elemente tipice din restul; în ed. 5 a adăugat denumirea „tipic sau prima perioadă mică”; 4) a inclus Ge 72, descoperit în 1886; 5) greutățile atomice ale Co au fost modificate de la 58 la 5842, pentru Ga de la 69 la 70, pentru Ce de la 142 la 140, pentru Os de la 192? prin 191, pentru Pt de la 195 la 196, pentru Au de la 196 la 198, pentru Bi de la 209 la 208, pentru Th de la 231 la 232; 6) a eliminat semnul întrebării din Te 125; 7) este complet exclus din tabelul Di 146, care era în ed. 4 în gr. V. (pag. 353)

Până la p. 461. ¡Grafic. 15 ed. 5 Fundamente ale chimiei. Se deosebește puțin de tabelul similar plasat în Cap. a 27-a ed. 4 „ Modificările faţă de aceasta din urmă sunt următoarele: a) Ge a fost adăugat; b) toate semnele de întrebare care stăteau alături de liniuțe au fost îndepărtate, iar liniuțele au fost puse în locul lor; c) pe Di se pune un semn de întrebare; d) Na a fost transferat în final la elementele tipice, în legătură cu care s-a eliminat bifurcația gr. I pentru elemente de rânduri impare; e) elemente tipice, care în [ediția a 4-a a Fundamentelor chimiei] se aflau în același rând general de la H la Na, sunt acum dispuse pe trei rânduri: H, Li-F și Na, Mg. . ., iar Mg se repetă de două ori: printre elementele tipice și într-o perioadă mică

printre alte elemente. În ed. 6 „Fundamentals of Chemistry” (p. 442), acest tabel este reprodus fără modificări; se adaugă doar un număr de grupuri, cu excepția gr. VIII (cu cifre romane). Datorită faptului că alte modificări în tabelul specificat, atunci când acesta este reprodus în ed. 6, nu s-a făcut, nu este dat în ext. 6a. (Pagina 354)

La autocolant. Un astfel de tabel pivot a apărut pentru prima dată în ed. 5. Ideea de a reflecta într-un singur tabel nu numai greutățile atomice, ci și valorile altor proprietăți ale elementelor și compușilor lor care se supun legii periodicității, Mendeleev, aparent, deja în ziua descoperirii acestei legi (17 februarie 1869), când a început să opereze cu carduri pe care erau înregistrate informații despre fiecare element. Prima încercare de a exprima această idee în formă tabelară a fost compilarea Tabelului. „Sistemul natural de elemente ale lui D. Mendeleev” (vezi f. 12 la p. 68 în volumul principal) și publicarea lui ulterioară în număr. a 4-a ed. 1 Fundamentele chimiei (adăug. ia, insert); acest tabel a fost repetat în ed. 2 „Fundamentals of Chemistry” (adăugarea 2 în spatele aceluiași insert). În această formă, ca urmare, a fost posibil să se exprime (cu excepția greutăților atomice) doar compoziția unor compuși cu indicarea volatilității și solubilității acestora.

După aceea, Mendeleev a făcut o altă încercare în aceeași direcție: renunțând la ideea de a exprima date mai detaliate despre elemente individuale sub formă de incluziuni suplimentare în sistemul periodic, le-a transferat din „Sistemul natural de elemente” în „ Lista corpurilor simple”. A făcut acest lucru în partea 1, ed. 3 „Fundamentals of Chemistry” (vezi ext. Iq). În același timp, date despre greutățile atomice, compoziția compușilor și proprietățile lor fizice

proprietățile au fost combinate cu date despre aspectul elementelor libere (substanțe simple), prevalența lor în natură, cunoștințe și aplicabilitate în viața practică. Alături de aceasta, în ed. 3 (Partea 2, pp. 855 și 857), au apărut două tabele cu volume specifice de corpuri simple și oxizi, acestea din urmă conținând și date despre oxizi și peroxizi ; primul a reprodus cu uşoare abateri un lung tabel al sistemului periodic de elemente. Ambele tabele sunt păstrate în ed. 4 (Partea 2, pp. 686 și 687), și li s-a dat o formă deja complet definită, și anume forma lungă a sistemului periodic. „Lista corpurilor simple” în ed. 4 (p. 57-61) păstrat din ed. 3 aproape neschimbat.

În ed.5 autorul a făcut o schimbare fundamentală în aceste tabele și liste; a revenit din nou la versiunea originală a „Listei corpurilor simple”, lăsând în ea doar informații despre aspectul, prevalența, studiul și utilizarea practică a substanțelor simple (cum era cazul în ed. 1), omițând toate informațiile despre compoziția și proprietățile compușilor lor și lăsând doar date despre greutățile atomice. Acestea din urmă s-au păstrat și în ed. 6, dar au fost omise din ed. 7 și 8. La fel ca și ed. 5 ambele tabele cu volume specifice au fost omise.

Mendeleev a concentrat toate aceste date omise într-un tabel special (vezi anexa 5a, insert), pe care l-a completat cu multe alte date. În același timp, a abandonat ideea de a le aranja sub forma unui tabel lung (și chiar mai mult - scurt) al sistemului periodic și a adoptat aranjarea într-un rând comun, în ordinea crescătoare a greutăților atomice.

Partea centrală a tabelului pivot (pivotul său) este alcătuită din greutăți atomice cu caractere aldine și denumiri ale formelor de compuși. În același timp, formele de hidrogen și compuși organometalici sunt indicate în stânga greutăților atomice, iar formele de oxizi asemănătoare sărurilor sunt indicate în dreapta. Cu un astfel de aranjament, în primul rând, periodicitatea modificării compoziției (formei) oxizilor formatori de sare superiori în dependența lor de greutatea atomică și, în al doilea rând, caracterul suplimentar al valenței în H în raport cu valența aceluiași elemente în O. În plus, În plus, oxizii au semne care indică bazicitatea sau aciditatea lor.

Partea dreaptă a tabelului a fost ocupată de date privind proprietățile oxizilor formatori de sare superior, care au fost incluse în tabel. 2, cap. 27, ed. 3 și 4, cu adăugarea volumului calculat per atom de O în fiecare dintre acești oxizi; în partea stângă - date despre proprietățile substanțelor simple (și printre acestea - despre greutatea specifică și volumul specific), incluse în tabel. 1 cap. a 27-a ed. 3 și 4, precum și punctele de topire și coeficientul de dilatare liniară a solidelor. Toate aceste date se referă la proprietăți fizice și chimice măsurabile, de ex. cele care au anumite valori cantitative. Aceasta înseamnă că Mendeleev sa concentrat în indicat

doar acest gen de proprietăți, separându-le de altele care încă nu trecuseră în categoria celor măsurabile până atunci.

Tabelul în cauză a devenit prototipul unor tabele similare în toate edițiile ulterioare ale Fundamentals of Chemistry. (Paginile 352-353, inserare)

La ext. 6a. Până la p. X. Tabelul nu este diferit de tabelul scurt corespunzător din ed. 5 (add. 5a, p. 352 în volumul principal); s-a făcut o singură modificare editorială - formulele compușilor cu hidrogen nu sunt date în partea de sus a tabelului (cum era în ed. 5), ci în partea de jos. (Pagina 355)

La p. XI. Comparativ cu tabelul lung corespunzător din ed. 5 (add. 5a, p. 353 în volumul principal) în acest tabel (ed. 6) s-au făcut următoarele modificări: a) locul fiecărui element se caracterizează nu numai prin greutatea atomică, ci și prin totalitatea tuturor proprietățile și relațiile sale cu alte elemente; în acest scop, locul fiecărui element este indicat de acea pagină din „Fundamentele chimiei” pe care este dată descrierea acestui element și a compușilor săi;

această inovație este cea mai importantă din acest tabel; subliniază că trăsătura definitorie a unui element este totalitatea proprietăților și relațiilor sale cu alte elemente, exprimate prin locul său în sistemul periodic; b) în loc de puncte (mari și mici), care au fost date în tabelul din ed. 5, rândurile sunt indicate aici;

c) în tabel a fost adăugată o indicație a două elemente lipsă: „?99” și „?178” (cel din urmă este viitorul hafniu Hf = 178, un analog al Ti și Zr); d) omis"? Di 142”, care era în tabelul din ed. 5; e) au fost modificate greutățile atomice ale următoarelor elemente (în paranteze sunt greutățile atomice anterioare care erau în ediția 5): Co 59 (= 58-L), Ni 59,5 (= 59), Cu 64 (= 63), Rb 86 (=85),

Sr 88 (=87), Zr 91 (=90), Ru 102 (=103), Rh 103 (=104), In 114 (=113), Sn 119 (=118), Ta 183 (=182), Os 192 (=192), Au 197 (=198), Pb 207 (=206), Bi 209 (=208), U 239 (=240); e) desemnarea abundenței elementelor din natură și aplicabilitatea lor în practică a fost introdusă prin sublinierea simbolurilor și greutăților atomice ale acestora cu două sau un rând; g) la fostul titlu al tabelului din ed. 5 a adăugat cuvintele: „Sistem periodic și”. (Paginile 356-357)

La p. 455. Vezi art. 8 și rezumat despre acidul persulfuric în ext. 2i. (Pagina 358)

La p. 456-457. La baza acestui tabel rezumativ este un tabel similar, plasat în ed. 5 (ap. 5a, p. 352/353 în volumul principal). Diferă de cea precedentă în multe privințe:

a) partea centrală a tabelului din ed. 5 (greutăți atomice și forme de compuși) mutat la ed. 6 pe partea stângă și astfel separată de

alte proprietăți ale substanțelor care se modifică periodic; în timp ce în loc de numere care indică numărul de atomi de H și O (precum și grupele CH_3) legați cu acest element, în ed. 6 prezintă formulele compușilor corespunzători înșiși;

b) formele de oxizi formatori de sare sunt completate cu forme de compuși asemănătoare sărurilor, dar se omit indicațiile oxizilor asupra acidității sau bazicității lor, precum și formele de oxizi care nu există în formă liberă;

c) pentru elementele individuale, s-au făcut următoarele modificări în ceea ce privește formele compușilor lor: pentru C s-au adăugat compușii de hidrogen C_2H_6, C_2H_4 și C_2H_2 și oxidul de CO; pentru N-N_2H_4, NO și NO_2: pentru O-OX_2; la F-FZ; pentru Si-Si_2E_3; la p_p2H4; la Ti-TiX_2; pentru Cr-CrO_2; pentru As-AsS și AsS_2; pentru Br-BrOZ; pentru Ru–RuO_3Z;

d) greutăți atomice, care în ed. 5 au fost rotunjite la unități întregi, date cu zecimi și chiar în unele cazuri cu sutimi și cu indicarea (în paranteze) a numelor chimiștilor care le-au determinat;

e) în ed. 5 în locurile corespunzătoare ale tabelului, doar numărul de elemente necunoscute este dat între paranteze; în ed. 6 între Mo și Ru arată Em = 99 cu forma EmO_3Z, iar între Ce și Ta sunt date ca Di și Yb puțin cunoscute și se indică că mai sunt 15 elemente necunoscute;

ө) pe lângă compușii hidrogen superiori și oxizii formatori de sare, în ed. 6 peroxizi adăugați și compuși cu hidrogen inferior;

g) date despre proprietățile oxizilor superiori formatori de sare, precum și despre coeficientul de dilatare liniară a substanțelor simple, care au fost disponibile în ed. 5, omis; în legătură cu aceasta, în 6 (vezi Cap. 15, p. 453) a fost refăcut tabelul volumelor specifice de oxizi, indicând volumul de oxigen din aceştia din urmă; conţine datele care stăteau în partea dreaptă a tabelului în ed. 5; în același timp, sunt specificate unele numere (de exemplu, pentru H, C și alte elemente);

h) din toate proprietățile (cu excepția greutăților atomice și a formelor compușilor din ed. 6, au rămas doar date privind greutatea specifică, volumele specifice și punctele de topire ale substanțelor simple, care, în comparație cu ed. 5, au fost rafinate în unele cazuri (de exemplu, pentru H, C , O și alte elemente), iar pentru unele elemente (de exemplu, greutatea specifică a lui F și punctele de topire ale Sc, Nb, Mo) au apărut pentru prima dată;

i) tabelul este denumit altfel decât în ed. 5 (deja în titlu însuși se subliniază dependența periodică a compoziției compușilor și proprietățile corpurilor simple de greutatea atomică a elementelor); numele graficului (coloanelor) au fost schimbate; numele elementelor sunt omise (rămân doar simbolurile lor);

j) Explicațiile și notele la tabel au fost compilate din nou.

Cea mai recentă versiune a tabelului pivot, citată în ed. 7 și 8 din Fundamentals of Chemistry (vezi pp. 305-306 în volumul principal), este

modificarea acesteia, care se află în ed. 6 din această carte. Schimbarea sa a mers în direcția simplificării: a) toate datele privind formele compușilor elementelor sunt omise, cu excepția hidrogenului superior (și organometalicilor) și a compușilor asemănătoare sărurilor mai mari (inclusiv oxizii); numai în cazuri rare sunt indicate formele inferioare, de exemplu, NX, CeX, MnX_2, CuX, BrX, RuX_2, JX, OsX_3, AuX, BiX_2; b) se omit numele chimiștilor care au determinat greutăți atomice; titlul tabelului omis, titlurile coloanelor simplificate; c) masa se completează cu: gaze inerte; caracterizarea mai detaliată a elementelor pământurilor rare (Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Er, Tu, Yb); o

indicație a elementelor necunoscute cu greutăți atomice de la 208 la 232, care „se referă probabil la Rd radioactiv = 224”, și la dimangan 188?; date noi privind compoziția particulelor de substanțe simple; d) în plus, au fost completate și rafinate informații despre proprietățile substanțelor simple și au fost introduse din nou unele date (de exemplu, punctul de fierbere pentru F). Pagină (360-361)

La ext. 7a. La pagina IX. Tabelul este o modificare semnificativă a tabelului lung corespunzător din ed. 6 (add. 6a, pp. 356-357 în volumul principal): a) modificarea principală este includerea unui grup de gaze inerte (grupa zero), datorită căruia întregul sistem periodic a căpătat un caracter mai complet; acest lucru este valabil mai ales pentru primul său rând, care până atunci era format dintr-un singur element (H); acum această serie și-a găsit finalul (Nu); b) al 2-lea rând („elemente tipice”) este coborât în jos și așezat lângă al 3-lea (Na-Ar); aceasta se datorează faptului că altfel Ne nu ar fi în gr. Oh, și în gr. VIII; astfel, în raport cu dispunerea grafică a elementelor, includerea gazelor inerte în sistemul periodic a făcut posibilă conferirea unui aspect mai armonios și mai finit; c) tabelul include radiul descoperit în 1898 de M. Sklodowska-Curie și P. Curie (Rd = 224); d) S-au înlăturat „Di 142” și „? 178”, care erau în ed. 6; e) greutatea atomică a Ni se rotunjește din nou la 59 (în loc de 59,5 în ed. 6); h) greutatea atomică Te este stabilită egală cu greutatea atomică J (Te = 127 în loc de 125 în ed. 6); pentru argon, înscris în tabel, a fost adoptat Ar = 38 pentru ca acest element să poată veni înainte de K = 39,1; g) pentru multe greutăți atomice se introduc zecimi de unitate atomică, iar pentru unele sutimi (Li, N, O, Na, S, Cl, Br) și chiar miimi (H); h) de modificări majore ale valorilor greutăților atomice, comparativ cu ed. 6, trebuie menționate următoarele (valorile lor din ed. 6 sunt indicate în paranteze): Rb - 85,4 (86); La = 139 (138); Os = 191 (192); Pt = 194,9 (196); Bi = 208,5 (209); i) numerotarea rândurilor, care era în ed. 6 și este introdusă doar denumirea elementelor de serie tipică, pare și impare; j) se reintroduc formulele hidrogenului și compușilor de tip săruri superioare cu denumirea lor comună, iar la cuvintele „compuși cu hidrogen” se adaugă „gazos” (din cauza faptului;

că s-au obținut compuși nevolatili cu H pentru metale alcalino-pământoase); j) tabelului i se dă o nouă denumire, diferită de cea dată în ed. 6; k) este semnat cu numele autorului său și datat (1869-1902). (pag. 362-363)

Mergeţi la pagina X. Tabelul este scurt; în comparaţie cu precedentul (vezi add. 7a, pp. 362-363 în volumul principal) în ea gr. O se plasează nu la sfârşitul perioadelor (în tabel, în dreapta), ci la începutul lor, înainte de gr. eu (în tabel, în stânga); ca urmare, primul rând s-a dovedit a fi din nou compus dintr-un H. Absența compușilor în gazele inerte este indicată de simbolul R (și nu 0, ca în

tabelul anterior). În cele din urmă ·, a omis „? = 99" în tabelul anterior).

Comparativ cu tabelul scurt corespunzător din ed. 6 (add. 6a, p. 355 în volumul principal), în acesta au fost aduse următoarele modificări (în ed. 7): a) principala este alegerea unei coloane pentru gr. Oh, înainte de gr. I și umplerea acestuia cu gaze inerte; b) incluse în tabelul Rd 224 și excluse din acesta Di; c) au pus Gu, Ag și Au între paranteze în gr. VIII și fără paranteze, ca în locul principal, în gr. I, cu greutățile lor atomice, și nu invers, așa cum era cazul în ed. 6 și în toate cele anterioare; d) sunt incluse greutățile atomice și denumirile elementelor; e) „gazos" se adaugă la denumirea de „compuși cu hidrogen mai mari", iar la denumirea de „oxizi mai mari" se adaugă „săruri"; f) în titlul tabelului, cuvântul „Locație" (în ed. 6) se înlocuiește cu cuvintele „Sistem periodic". (Pagina 364)

Până la p. 460. Tabel, comparativ cu tabelele corespunzătoare din ed. 5 și 6 s-au schimbat puțin. Modificările aduse acestuia se rezumă la următoarele: a) numerotarea grupelor a fost extinsă la gr. VS, care nu era în ed. 6, iar în ed. 5 nu a existat deloc numerotarea grupelor; b) Di? este eliminat, iar locul său anterior (lângă Ce) este lăsat gol. (Pagina 365)

La ext. 8a. La p. VII. În acest tabel, în comparație cu un tabel lung similar din ed. 7 (add. 7a, pp. 362-363), s-au făcut modificări minore: a) au fost precizate valorile greutăților atomice ale următoarelor elemente (valorile acestora din ed. 7 sunt indicate între paranteze): N = 14,01 (14,04); A1 = 27,1 (27,0); Si = 28,2 (28,4); K = 39,15 (39,1); V = 51,2 (51,4); La = 138,9 (139); Ce = 140,2 (140); Pt = 194,8 (194,9); Rd = 225 (224); Th = 232,5 (232); U = 238,5 (239); b) grupa zero este plasată de două ori: în același loc, în partea de jos a tabelului, sub halogenuri (coloana VII), iar deasupra fiecărei jumătăți a tabelului - scurtă și lungă, deasupra metalelor alcaline (coloana I).); astfel, acest tabel lung este aliniat cu cel scurt, plasat la pagina VIII ed. 8 (vezi add. 8a, p. 368 în volumul principal); c) la denumirea de „elemente tipice" a fost adăugat „cel mai ușor"; d) la titlul tabelului de dinainte

zdrobit „și greutățile atomilor lor"; e) semnătura și data au fost transferate într-un tabel scurt (cf. p. 368 în volumul principal). (pag. 366-367)

Până la p. VIII. În acest tabel, în comparație cu un tabel scurt similar din ed. 7 (vezi anexa 7a, p. 365 în volumul principal), se fac următoarele modificări minore: a) se corectează greutățile atomice pentru mai multe elemente (vezi nota anterioară); b) i-au fost transferate semnătura și data (1869-1905). (pag. 368)

Până la p. 255. Acest tabel, deja plasat în cap. 15 ed. 8 din Fundamentele chimiei, reproduse aici pentru a fi complet, sunt tabele

de tip similar incluse în App. A. Comparativ cu un tabel similar de la ed. 7, i s-au adus următoarele modificări: a) se includ gazele inerte și se adaugă numărul lor de grup (0); b) în textul cap. 15, imediat înaintea acestui tabel, perioadele au fost împărțite în mici și mari, în consecință, desemnările au fost introduse în tabel de către redactori (pe lateral); c) H și ambele perioade mici, inclusiv He și Ne în ele, sunt atribuite elementelor tipice, în legătură cu care o parte a celei de-a doua perioade mici (de la Mg la C1) se repetă de două ori: printre elementele tipice și printre celelalte care fac sus serii impare în sistemul periodic. (Pagina 369)

La completările B

Pe lângă fragmente din ed. 1 „Fundamentals of Chemistry”, inclus în volumul principal, vezi add. DESPRE.

Ediții alese ale ed. 1 din „Fundamentals of Chemistry” și întreaga carte în ansamblu a fost revizuită în reviste rusești ale vremii: vol. 1 - în Otechestvennye zapiski, nr. 11, dep. II, 1868, p. 70-73; emisiune 1 și 2 (adică toată partea 1) - în Ilustrația lumii, vol. II, nr. 33, 1869, pp. 111-112; întreaga carte (revizuită de K. Lisenko) se află în Jurnalul de minerit, nr. 9, 1871, p. 482-484.

Comentariu la ed. 1 din Fundamentele chimiei poate servi drept volumul I al Arhivei Științifice, în special publicația 7: „Planuri ale Fundamentelor Chimiei” de D. I. Mendeleev în legătură cu Legea periodică (1869-1870)”, precum și viitoarea apariție. vol. II Arhiva științifică, care va cuprinde lucrările experimentale ale lui Mendeleev și prelegeri despre chimie în legătură cu legea periodică (1869-1871).

La ext. 1b. La p. 806. Vezi add. 4o. (Pagina 373)

La p. 808. Vezi add. 4o. (Pagina 374)

La ext. 2b. Până la p. 812. În ceea ce privește anhidridele OsO_4 și RuO_4, același capitol spunea:

[815] „Osmiul și ruteniul, ca și manganul, formează forme și mai mari de oxidare și în acest sens reprezintă cea mai mare diversitate.

Ele dau nu numai RX_2, RX_3, RX_4 si RO_3, ci si cea mai mare forma de oxidare a RO_4 neintalnita in nicio alta serie, extrem de caracteristica in sensul ca in aceasta compozitie OsO_4 si RuO_4 sunt substante volatile si usor acide. În acest sens, ele sunt cel mai asemănătoare cu acidul permanganic, care prezintă, de asemenea, o oarecare volatilitate*. Această ultimă formă de oxidare pentru osmiu și ruteniu, și mai ales pentru osmiu, se obține relativ ușor prin acțiunea agenților de oxidare. Corespunde speciei RX_8, deși nu există halogenuri pentru aceasta, deoarece SO_3 corespunde SX_6, deși nu există SCI_6. . . [826] Osmiul și ruteniul reacționează după această ultimă formă (adică,

trecând în formele inferioare și superioare de oxidare. - Ed.), capabile să producă formele superioare de oxidare ale OsO_4 și RuO_4 și, prin urmare, esența descompunerii. reacția pentru ele va fi reprezentată de egalitatea: $2OsO_3 = OsO_2 + OsO_4$. Această ultimă formă de oxidare este atât de particulară încât vom vorbi despre ea mult mai detaliat în curând, dar pentru moment observăm că nici Pt-Pd, nici Jr-Rh nu oferă o astfel de formă de oxidare. Din aceasta s-ar putea concluziona că Os-Ru ar fi elemente în general mai greu de recuperat decât Pt, dar în realitate nu este cazul. . . [827] Osmiul și ruteniul sunt la fel de asemănătoare. Osmiul dă $OsCl_4$ sub acțiunea clorului uscat, dar acesta din urmă cu apă (sau osmiul cu clor umed) dă OsO_4, probabil conform ecuației Os (OH) 4 și 4HC1, adică sub formă de clorură acidă. În general, acest caracter acid este mai mare în osmiu decât în Pt, Jr. După eliberarea clorului, $OsCl_4$ dă $OsCl_3$ instabil și sare solubilă stabilă $OsCl_2$, care corespunde proprietăților și reacțiilor $PtCl_2$. Același lucru este valabil și pentru halogenurile de ruteniu. Iată cele mai importante fapte pentru înțelegerea formelor de conexiune legate de metalele de platină. Ele pot fi considerate ca următoarea comparație.

Tip RX Tip RX2

Tip RX3

Tip RX4

Tip RX6

Tip RX8

Pt și PdPd2O, PdH RCl2, RO nu dau RCl4, RO2 nu dau Ir și Rh nu dau? tei puțin. RCl3, R2O3 RCl4, RO2 RO2 (OK)2

Os și Ru nu dau? RCl2, RO RCl3, R2O3 RCl4, RO2 RO2(OK)3

nu da nu da

OsO_4, RuO_4

Deci toate metalele de platină, ca și Pt-ul însuși, dau cel puțin două stări de oxidare, iar cele inferioare sunt mai bazice decât cele superioare. Pentru fiecare pereche de metale, de ex. Pt-Pd, Jr-Rh, Os-Ru, formele superioare de oxidare și clorurare apar mai ușor, mai complet și mai perfect pentru metalul mai greu Pt, Jr, Os decât pentru Pd, Rh, Ru ușor. (Pagina 378)

* În ceea ce privește analogia dintre mangan, pe de o parte, și ruteniu și osmiu, pe de altă parte, a se vedea nota din art. 7 în volumul principal, p. 157, și f. 3, ibid., p. 19. - Ed.

Până la p. 832. Problema oxizilor superiori formatori de sare ai ruteniului și osmiului a fost de un interes excepțional pentru Mendeleev în legătură cu construcția „Sistemului natural al elementelor”. Aceasta a fost legată de oportunitatea de a oferi sistemului completitatea necesară, care încă lipsea nu numai în februarie și martie 1869 (a se vedea articolele II și 2), ci și în august (a se vedea articolul 3) și octombrie (a se vedea articolul 4).) din același an. Având formula BO_4, acești oxizi servesc astfel ca o justificare directă pentru izolarea grupei VIII în sistem.

Aparent, Mendeleev a venit la ideea de a desemna acest grup ca al optulea grup în toamna anului 1870. Primul dintre tabelele de elemente cunoscute, în care cifra romană VIII se află deasupra acestui grup, este dat în Arhiva Științifică, vol. I, p. 138. Dar în tabelul întocmit, după toate sursele, cu puțin timp înainte (vezi f. 11, p. 63 în volumul principal), gr. VIII încă lipsește.

În primele pagini ale numărului 4 din Fundamentals of Chemistry (ed. 1), care a fost scris pe la mijlocul anului 1870 și aparent tipărit în același timp, scrie în secțiunea „Clorura de sulf”:

„De asemenea, observăm că cea mai mare formă cunoscută de oxigen este O_3 și că, prin urmare, ni se pare, nu există mai mult de trei atomi de oxigen în orice oxid clorhidric care conține un atom dintr-un element” (D. Mendeleev, Fundamentals of Chemistry). , partea a 2-a, Sankt Petersburg ., 1871, p. 515).

Mai târziu, evident, deja în toamna anului 1870, Mendeleev a subliniat cuvintele „și nu în niciunul” în copia sa personală și a scris „OsO_4” pe marginea acestui loc. În consecință, când a scris primele capitole ale nr. 4 cărți și și-a păstrat dovezile, el nu ajunsese încă la ideea existenței unui oxid de sare superior de tip RO_4 și, prin urmare, la acel moment, izolarea grupului VIII în sistem nu era încă justificate. Abia mai târziu, când Mendeleev a făcut semnul de mai sus pe zerouri, a ajuns la această idee.

Cu toate acestea, cu mult înainte de asta, la sfârșitul anilor 1950 sau chiar la începutul anilor 1950, Mendeleev a făcut o intrare foarte interesantă pe spatele copertei de hârtie, în care a țesut tabele din lucrarea sa de master „Volume specifice”. Această intrare scria: „Δ Os vapori acizi = la 246°-286°

8,89 - 8,87 \u003d 2 volume "

(densitatea a fost determinată în raport cu aerul = 1).

Pentru greutatea moleculară a anhidridei osmice, această valoare dă o valoare de 257,5. Luând greutatea atomică a osmiului Os = 195, constatăm că pentru oxigen rămân 62,5 unități atomice, ceea ce corespunde la patru atomi de O, întrucât 16X4 = 64. Totuși, la acea vreme Mendeleev nu a tras astfel de concluzii, mai ales că pentru osmiu el atunci a luat o greutate atomică jumătate din 40s = 99,5). (Pagina 379)

Comentarii la anexa 2b din volumul principal

La p. 833. Originalul tipărit „rodiu” vm. "ruteniu". În copia sa personală a cărții, Mendeleev a făcut corectarea corespunzătoare manuală, care a fost luată în considerare de editori.

Struve este numit printre chimiștii menționați pe aceeași pagină care au studiat tetroxizii de osmiu sau ruteniu. Struve a fost angajat în determinarea greutăților atomice ale unor elemente, drept urmare a ajuns la concluzia că ipoteza lui Prout nu era susținută de date exacte experimentale. (Vezi Heinrich Struve. Discurs despre determinarea greutății atomului unor corpuri simple, Sankt Petersburg, 1850, tip. Academia de Științe din Sankt Petersburg). (Pagina 380)

Până la p. 835. Nu numai că este enunțată aici esența legii periodice și nici nu este prezentată explicația sa fizică definită, deși ipotetică, care pornește de la presupunerea: a) complexitatea elementelor chimice și formarea lor din ultimele; b) divizibilitatea și destructibilitatea atomilor; c) eliberarea de energie în timpul formării elementelor atomice grele din ultimatumuri, ceea ce determină activitatea scăzută a unor astfel de elemente; d) o reprezentare dinamică, dar nu statică, privind natura elementelor și greutatea; e) asemănarea structurii macro- și microcosmosului, care decurge din compararea atomilor și moleculelor cu corpurile și sistemele astronomice.

În aceste prevederi este cheia înțelegerii tuturor progreselor ulterioare în doctrina atomilor și elementelor și a legii periodice. Ideile exprimate aici au ceva în comun cu alte lucrări ale lui Mendeleev din acea vreme și mai târziu:

1) ideea că natura elementelor și cauza legii periodice vor fi relevate în legătură cu refuzul chimiei de la ideile statice și subordonarea ei la direcția dinamică, este exprimată în art. 6 (p. 101 în volumul principal) în noiembrie 1869, adică cam în aceeași perioadă în care Ch. 19 „Fundamentele chimiei” (partea a 2-a). Mendeleev a fost ghidat de această idee în critica sa la adresa conceptului simplificat, grosier mecanicist, de atomicitate (valență), conform căruia legăturile de valență ar trebui reprezentate ca niște tije rigid fixate care leagă atomii strâns și imobil;

2) ideea că în timpul formării (sau transformării energiei) energia asociată cu greutatea (masa) atomilor ar trebui să fie eliberată, a fost dezvoltată în art. 7. (p. 157-158 în volumul principal) în iulie 1871. Mendeleev s-a ghidat după această idee în critica sa la adresa ipotezei simplificate, pur mecaniciste, a lui Prout, pe care a respins-o întotdeauna ca „aritmetică”, adică unilaterală cantitativă. ;

3) Mendeleev a început în cele din urmă să considere ideea de complexitate și convertibilitate a elementelor ca nefiind susținut în știința naturii; dar mai târziu a recunoscut, în ciuda scepticismului său față de această idee, că înainte

dovezile transformării reciproce a elementelor ar ajuta la dezvăluirea motivului dependenței lor periodice, așa cum a scris despre aceasta în 1897 (add. 2f);

4) ideea asemănării formelor lumii (macro- și microcosmos - lumea stelelor și planetelor și lumea atomilor) a fost dezvoltată în detaliu de Mendeleev în 1889 (ext. Ih) și în Fundamentals of Chemistry, începând cu ed. 5 (1889) până la ed. 8 (add. 5h, pp. 597-603 în volumul principal).

Astfel, la pp. 833-835 ed. 1 din Fundamentele chimiei (Partea a 2-a) schițează, parcă, un program de cercetare teoretică ulterioară a lui Mendeleev în legătură cu legea periodică. (Pagina 382)

® Mai departe, după paragraful din „Fundamentals of Chemistry” a fost următorul text:

„În ceea ce privește densitatea de vapori a anhidridei osmice, sunt cunoscute definițiile lui Deville, care a găsit-o egală cu 8,88 față de aer, adică în raport cu hidrogenul, este egală cu 128 și, prin urmare, greutatea particulei ar trebui să fie apropiată. la 256, formula OsO_4 corespunde unei greutăți parțiale de aproximativ 262, iar densitatea este de aproximativ 131. (Vezi mai sus, comentariul ® la p. 832. - Ed.)

Nu trebuie trecut cu vederea aici faptul că oxizii inferiori de osmiu, ruteniu și, de asemenea, alte elemente din seria platinei sunt nevolatile, în timp ce în alte cazuri fenomenul este diferit. Comparând SO_2-SO_3, As_2O_3-As_2O_5, P_2O_3-P_2O_5, CO-CO_2 și τ. π., vedem fenomenul opus: oxidul superior este mai puțin volatil decât cel inferior. Există, de asemenea, elemente volatile S, As, P și elemente nevolatile, precum C și, prin urmare, acest fenomen nu poate fi explicat prin altceva decât o creștere a greutății particulei, care produce cea mai dificilă rupere a pieselor în timpul formării. de cea mai înaltă formă a compusului. Pentru osmiu, toti oxizii, cu exceptia celui superior, sunt nevolatili, din care trebuie gandit ca aceasta forma superioara este mai simpla decat cele inferioare. Este posibil ca OsO_2 să fie legat de OsO_4 așa cum C_2H_4 este de CH_4, adică oxidul inferior să fie Os_2O_4 sau să reprezinte o polimeritate și mai mare, și atunci va fi clar că [836] având o greutate parțială mare, oxizii inferiori sunt mai puțin volatili decât cei superiori, așa cum vedem între N_2O și NO. (Pagina 382)

La ext. 3b. La p. 940. Vezi începutul concluziei în add. 5o. (Pagina 382)

Până la p. 942. Iată o definiție a chimiei, care, practic, își păstrează semnificația până în prezent și, în principiu, coincide cu definițiile sale ca știință a mișcării atomilor, deoarece atomii sunt cele mai mici particule de elemente chimice. Această definiție este esențial diferită de definiția chimiei ca știință a materiei și a transformărilor ei, care și-a pierdut adecvarea în momentul actual din

cauza dezvoltării fizicii nucleare, care studiază transformări și mai profunde ale materiei decât cele chimice. (Pagina 385)

θ Aici, într-o notă de subsol, se formulează același program de dezvoltare ulterioară a dreptului periodic și a aplicațiilor sale la diferite ramuri ale chimiei, ca și în art. 7, la pagina 124 din volumul principal, nota. (p. 385) Vezi anexa pentru finalul concluziei. 5o. (Pagina 385)

La Anexele C

Lui Mendeleev nu-i plăceau disputele pe probleme prioritare și vorbea despre ele extrem de rar, când a fost forțat să facă acest lucru de niște oameni de știință străini care au încercat să-și contestă paternitatea în descoperirea legii periodice. Respingând pretențiile neloiale ale oponenților săi și cu atât mai mult aluzii la împrumutarea oricăror idei de la ei fără referire la nume, Mendeleev a făcut acest lucru într-o formă foarte restrânsă, corectă, cu mare demnitate. În același timp, așa cum a subliniat în repetate rânduri, el și-a apărat nu afacerile personale, ci interesele patriei sale ca un rus care a glorificat poporul rus, Rusia cu descoperirile sale. Astfel, el a dat o semnificație socială unei întrebări care părea a fi de natură pur personală. În același timp, Mendeleev a subliniat întotdeauna cu mare scrupulozitate numele acelor oameni de știință străini care, prin munca și ideile lor, au avut o anumită influență asupra lui și și-au îndreptat gândirea creatoare în căutarea legii periodice.

Adăugare la ext. Cu porții ext. lu.

La ext. 1s. La traducerea textului german în limba rusă au fost luate în considerare unele dintre expresiile cuprinse în proiectul acestui articol aflat în arhiva lui Mendeleev (vezi Arhiva științifică, vol. I, pp. 328-330).

Articolul (add. 1c) a fost un răspuns la discursurile unui număr de chimiști străini (germani și englezi) care revendicau prioritate în descoperirea legii periodice; a început cu un discurs al lui L. Meyer (publicat în Liebig's Annalen, Suppl. B. VII, p. 354 în martie 1870 şi apoi a devenit cunoscut lui Mendeleev). Apoi, în Berichte (vol. III, p. 533) Blomstrandt a apărut cu „remarci asupra elementelor”; numărul lui Berichte cu aceste „remarci” a fost publicat la 1 iunie 1870 d.Hr. Artă. și în curând a fost primit de Mendeleev. Acesta a fost urmat de un discurs al lui Heinrich Baumgauer, al cărui pamflet Die Beziehungen zwischen den Atomgewichten und der NaLur der chemischen Elemente, din septembrie 1870, a devenit cunoscut lui Mendeleev cel târziu la sfârșitul lunii noiembrie 1870 (vezi Arhiva științifică p. I, vol. 608-609).

În sfârșit, în ianuarie 1871, corespondența lui Gerstl de la Londra a fost plasată în același Berichte (vol. IV, 1871, p. 132), care a

contestat direct prioritatea lui Mendeleev în descoperirea legii periodice.

în favoarea lui Odling. Toate aceste discursuri, care au urmat unul după altul timp de mai puțin de un an (din martie 1870 până în ianuarie 1871), în special ultimul (Gerstl), l-au forțat pe Mendeleev să vorbească în același jurnal german unde au fost publicate notele lui Blomstrandt și Gerstl, cu propriile obiecţii şi explicaţii.

Materialele de arhivă scrise de mână descoperite recent (vezi Arhiva științifică, vol. I, pp. 309-327) dovedesc că Mendeleev a intenționat inițial să scrie pentru o revistă germană de chimie un articol general despre legea periodică, în care urma să a) evidențieze istoria reală a descoperirii acestei legi și b) arătați esența dreptului în sine, „ținând cont că scurtele rezumate despre descoperirea apărute în străinătate au oferit informații incomplete și uneori denaturate despre aceasta. Dar în curând Mendeleev și-a împărțit articolul, conceput inițial ca un singur articol, în două articole independente: unul (add. 1c) cu protecția paternului său, celălalt (Art. 7) cu o prezentare detaliată a esenței descoperirii făcute. . [Pagină 386)

La p. 348. În original scrie „în noiembrie”. De fapt, solia clară (v. 4) a fost dată la 2/14 octombrie 1869; 5/17 octombrie este datată corespondența lui Richter despre acest mesaj, care a fost publicată în Berichte două săptămâni mai târziu. Această inexactitate a fost corectată de editori. [Pagină 386)

Până la p. 350. Aici, pentru prima dată, Mendeleev își numește sistemul „pirodic”, spre deosebire de denumirea anterioară, „Sistemul natural al elementelor”, pe care l-a dat în noiembrie 1870 (vezi articolul 6), și în contrast. la " Natural 'Systems' Odling și alți chimiști. Pentru o critică a „sistemelor naturale”, vezi art. 7, p. 125-126 în volumul principal. (pag. 388)

La p. 351. O notă de subsol ***** menţionează lucrările lui Mendeleev (articolele 2 şi 3), în care, cu mult înaintea lui L. Meyer (martie şi august 1869), dar nu concomitent cu el, a fost nevoie de schimbarea a fost indicat locul și greutatea atomică a In, Ur, Ce, La și a altor elemente. (Pagina 389)

La p. 352. Referitor la pamfletul lui Baumgauer, Mendeleev scria la 27 noiembrie 1870: „repetare foarte sălbatică) a mea” (Arhiva științifică, vol. I, pp. 608-О09). Același lucru este și în rezumatul lui F. Savchenkov (ibid., p. 761). În ceea ce privește forma spiralată a sistemului de elemente, a se vedea art. 2 (p. 23 în volumul principal) și art. 7 (ibid., p. 121). (Pagina 391)

La ext. 2s. În conformitate cu faptul că în „Lista lucrărilor” (Arhiva, vol. I, p. 149) Mendeleev a numit întregul său articol tradus în franceză „Lege periodică”, iar în „Lista lucrărilor mele” scrisoarea

Comentarii la anexa 2c din volumul principal

El l-a numit pe Keneville „Cuvânt înainte”, litera (adăugarea 2c) primește titlul corespunzător. Mendeleev se afla în acel moment (martie 1879) în Franța, iar acest lucru a facilitat publicarea articolului principal despre legea periodică (articolul 7) în limba franceză.

Interesul pentru Franța pentru legea periodică a apărut imediat după ce s-a știut că descoperirea galiului de către Lecoq de Boisbaudran (sfârșitul anului 1875) a confirmat atât această lege, cât și previziunile făcute pe baza erei de D. I. Mendeleev (vezi. articolul 11).

Ca în toate discursurile sale din 1872, la fel și în ext. 2e Mendeleev realizează ideea principală: legea periodică trebuie afirmată (în sensul de a fi recunoscută) în mintea chimiștilor ca o adevărată lege a științei, întrucât primește una după alta confirmări din ce în ce mai incontestabile ca urmare a experimentelor. verificarea celor anterior abia infantile derivate din ea.

În timpul care a trecut din 1871, și mai ales, bineînțeles, după descoperirea galiului, interesul chimiștilor din întreaga lume pentru legea periodică a crescut constant. A. Wurtz a fost unul dintre primii care au început să promoveze descoperirea făcută de Mendeleev. În „Lista lucrărilor”, Mendeleev a notat două caracteristici: „1874 = Wurtz: Teoria atomică. 1011/9a (franceză)”. În v. 1011 al bibliotecii personale a lui Mendeleev, sub inventarul 9a, nu s-a găsit nicio tipărire corespunzătoare și există doar o urmă a unei tăieturi lipite anterior dintr-o revistă sau ziar, aparent o adnotare sau o scurtă trecere în revistă a cărții lui Wurtz *. Se pare că această tăietură s-a desprins și a căzut din v. 1011. Încă nu s-a stabilit ce a fost. Dar în „Lista lucrărilor mele” la numărul 49a apare: „Despre cartea lui Wurtz” Théorie atomique „, care vorbește despre sistemul periodic” (adică același document 1011 / 9a), se spune despre aceasta: „ Cred, din partea mea, că Wurtz a contribuit foarte mult la popularizarea sistemului meu de elemente” (Arhiva, vol. I, p. 55).

Este cunoscută o traducere în limba rusă din a doua ediție franceză (1880) a cărții lui Adolf Wurtz „Teoria atomică” (Kiev, 1882). Ch. VI al acestei cărți se intitulează: „Un nou sistem de greutăți atomice ia în considerare și clarifică analogiile care există între corpuri. Dumas - Mendeleev. În ediția franceză, acest capitol este intitulat: „Le nouveau système des poids atomiques respecte et permet de faire ressortir les analogies qui existent entre corps. Dumas-Mendeleeff. (A. Wurtz. La théorie atomique, Paris, 1880, p. 108-134).

Wurtz detaliază sistemul periodic al lui Mendeleev și explică fundațiile pe care este construit. În a doua secțiune a capitolului intitulat, el scrie că au fost descoperite lacune în sistemul de elemente: „Mendeleev a indicat mai multe astfel de lacune și, în mod

remarcabil, unul dintre ele a fost recent completat. Gallius Lecoq de Boisbaudran i-a luat locul în tabel

Mendeleev. Judecând după numărul atribuit în el pentru greutatea sa atomică, care este foarte apropiată de cea adevărată, densitatea sa a fost prevăzută cu suficientă acuratețe. Astfel, clasificarea chimistului rus este o sinteză puternică și este necesar să se conformeze acesteia în prealabil de fiecare dată când este necesar să se determine poziția sistematică a corpurilor pe baza proprietăților și reacțiilor lor.

Wurtz notează într-o notă de subsol: „Trebuie remarcat că ideea lui Mendeleev are o oarecare asemănare cu ideea exprimată cu mult timp în urmă de de Chancourtois” (cf. Art. 15, p. 323 în volumul principal).

În tabelul de elemente, care practic repetă tabelul. 2 din art. 7, Wurtz a inclus valorile densității, volumelor specifice și a indicat valorile greutăților atomice cu o precizie de zecimi și chiar sutimi de unitate atomică.

Interesul pentru legea periodică a apărut nu numai în străinătate, ci și în Rusia însăși. În 1874 a fost publicat primul manual scurt de chimie anorganică de W. Richter, scris pe baza legii periodice. În anul următor a fost publicată în limba germană: ambele manuale (rusă și germană) au trecut prin opt ediții până în 1895 (vezi comentariul suplimentar pentru a adăuga. 3s). În plus, din ordinul Ministerului Naval, a fost publicat un manual „The Essential Information from Descriptive Chemistry” (Introduction to the Study of Chemistry, St. Petersburg, 1876), compilat aproape exclusiv pe Fundamentals of Chemistry a lui Mendeleev.

Încorporare deja în anii 70 ai secolului al XIX-lea. legea periodică din manuale a mărturisit recunoașterea ei de către chimiști și transformarea ei într-un adevăr general acceptat de studiat în ordinea curriculumului. Alături de aceasta, atât în Rusia (N. P. Lyubavin), cât și în străinătate (Bunsen, Kleve) au rămas sceptici care au avut o atitudine negativă față de această lege, care nu au recunoscut-o ca o adevărată lege a naturii. De exemplu, Lyubavin a scris: „La urma urmei, vedem că legea periodicității este doar o lege aproximativ aproximativă, în aceeași măsură cu ipoteza lui Prout” (Physical Chemistry, 1877, p. 418). (Pagina 391)

La p. 691. Explicația dată aici cu privire la modul în care legea periodică diferă de legea lui Prout ca lege aritmetică (adică unilaterală cantitativă, mecanicistă) este aparent legată de o încercare de a pune legea periodicității pe aceeași nivel ca ipoteza lui Prout. (pag. 392)

la p. și comentariu suplimentar la acesta); greutatea atomică Ga = 69,9 (conform cărții lui A. Wurtz – „Teoria atomică”). (Pagina 394)

Până la p. 693. Pentru elemente noi descoperite în realitate și îndoielnice, vezi art. 12 și ed. 4 Fundamentele chimiei, pp. 750 urm. (pag. 394),

La p. 692-693. Tabelul de elemente este un tabel lung (cu * perioade) cu eliminarea elementelor tipice dincolo de limitele sale. Ea este aceeași! cu tabele în ed. 3 Fundamentele chimiei (p. 343 și 1432). Cu o astfel de aranjare a elementelor, se poate arăta că Cu, Ag și Au se încadrează simultan în gr. L (sunt sub numărul I) și în gr. VIII (acoperit de o paranteză comună cu elemente din familiile Fe, Pd și Pt). Această paranteză generală acoperă și Mn (gr. VII), arătând astfel că Mn aparține familiei Fe, și deci în ed. 3 „Fundamentals of Chemistry” Mn este prezentat împreună cu Fe, Co, Ni. Despre dubiul premiselor Di in gr. V vezi ed. 4 Fundamentele chimiei, p. 863, cca. 1.. (pag. 395}

La ext. Zs. Această completare, fiind dedicată clarificării chestiunii de paternitate a descoperirii legii periodice, servește ca o dezvoltare directă a add. 1s. Originalul scris de mână a fost transcris de T. S. Kudryavtseva și R. B. Dobrotin. Addendum de adăugat. Zs servește ext. lu.

Pentru a caracteriza situația care s-a dezvoltat cu mult înainte de controversă, care s-a reflectat în ext. 3c, și care pune în lumină această controversă, următorul fapt poate servi. Încă de la mijlocul anului 1874 a apărut primul manual de chimie pentru liceu, scris pe baza sistemului periodic al lui Mendeleev și a cărții sale („Fundamentals of Chemistry”). Era „Manual de chimie anorganică conform celor mai recente opinii” de W. Richter (Varșovia, dactilografiat de Ivan Yavorsky, 1874). Autorul manualului a fost corespondent la Petersburg pentru Berichte (1869-1871). În rapoartele sale din acea vreme, el a acoperit în detaliu și destul de obiectiv dezvoltarea sistemului periodic de elemente al lui Mendeleev. În prefața manualului său (aceasta este datată la 1 iunie 1874), W. Richter subliniază: „În acest manual s-a dat o aplicare și o dezvoltare deosebit de largă conceptului de periodicitate a elementelor, care a fost stabilit de D. Mendeleev și dezvoltat de el în lucrarea sa capitală” Fundamentele chimiei. Acest concept, în opinia mea, dezvoltă și generalizează în mod semnificativ multe idei factuale și teoretice și, fără îndoială, va influența puternic dezvoltarea ulterioară a chimiei; aceasta, mi se pare, justifică introducerea ei într-un manual elementar.

În conformitate cu aceasta, manualul are o secțiune specială intitulată „Sistemul natural al elementelor” (p. 215-221), care acoperă „Legea periodicității” și „Tabelul elementelor”. Relația dintre atomicitate și periodicitate”. Tabelul este o reproducere aproape exactă a tabelelor de elemente din lucrările lui Mendeleev din 1870-1873, în special din art. 6 (noiembrie 1870), ținând cont de tabele de la ed. 1 și 2 „Fundamentele chimiei” (adăugarea Ia și 2a). Autor"

indică faptul că caracteristicile elementelor pe grupuri și relația grupurilor înseși se evidențiază și mai accentuat și sunt generalizate, „dacă le luăm în considerare în legătura în care apar în sistemul natural de elemente. Locul ocupat de un anumit element în sistem determină aproape complet întregul său caracter fizic și chimic.

.“Acest sistem se bazează pe gruparea elementelor după greutatea lor atomică. S-a subliniat de multă vreme relația care există între greutățile atomice ale elementelor similare, dar abia recent D. I. Mendeleev a propus un sistem care cuprinde toate elementele în agregat. Este exprimat în tabelul atașat.

... Într-o astfel de grupare este descrisă legea periodicității elementelor, care afirmă că natura elementelor este o funcție periodică a greutății lor atomice.

Întregul caracter fizic și chimic al elementelor se exprimă în mare măsură în sistemul periodic și, pe măsură ce se dezvoltă, generalizările pe care le derivă se vor dezvolta și mai mult” (pp. 215-218). Urmează o notă: „Pentru cei care doresc să cunoască concluziile și generalizările interesante care decurg din sistemul periodic de elemente, indicăm următoarele articole.” Următoarea este o referire la articolele lui Mendeleev din 1869-1871. (Art. 2. 3, 6, 7 și, aparent, Art. 5) și la articolul lui L. Meyer din Annals of Liebig (1870). Astfel, în perioada 1869-1874. V. Richter a jucat rolul nu numai de informator pentru țările străine, ci și de propagandist al legii periodice din Rusia.

Cu puțin înainte de 1874, Richter trăiește și lucrează în Rusia, unde s-a născut. Dar în 1874 s-a mutat în Germania și a început să lucreze pentru Kekule (la Bonn). Aici are loc o metamorfoză completă cu el: el se transformă într-un șovinist german și ia complet partea lui Lothar Meyer în pretențiile sale de autor al descoperirii legii periodice. Apropo, această funcție a fost deținută și de Kekule, care și-a arătat înalt patronajul lui Richter după ce s-a mutat în Germania. În anul următor (1875), Richter publică la Bonn o traducere în germană a scurtului său manual de chimie anorganică, dedicând-o personal lui Kekula („Kurzes Lebrbuch der anorganischen Chemie von Victor von Richter”, Bonn, 1875), deși acest manual despre - s-a bazat încă în întregime pe sistemul periodic de elemente Mendeleev și pe legea periodică descoperită de Mendeleev, totuși, de dragul cititorului german, infectat cu un spirit șovin, și, de asemenea, evident, de dragul lui Kekule însuși, căruia aceasta Traducerea germană a fost dedicată, numele lui Mendeleev a fost exclus complet din manual. Acest fapt a primit o evaluare demnă de la chimiștii ruși, deși Mendeleev însuși nu a considerat necesar să reacționeze la el în vreun fel. P. P. Alekseev într-una dintre recenziile sale de literatură chimică, care

ry a publicat din 1875 în știrile universității din Kiev și în ZhRFKhO, a scris cu indignare despre traducerea manualului lui Richter:

„Nu poți să nu te minunezi. . că în ediția germană dedicată lui Kekula, locul în ediția rusă a fost eliberat în prefață, care afirmă că „utilizare și dezvoltare deosebit de răspândită este dată în manual conceptului de periodicitate a elementelor, care a fost stabilit de Mendeleev și dezvoltat în lucrarea sa fundamentală „Fundamentals of Chemistry”. Prin aceasta, sistemul adoptat de autor este, parcă, ceva independent și, parcă în justificarea unui sistem bazat pe periodicitatea elementelor, el citează cuvintele lui L. Meyer din „Modernen Theorien der Chemie” a sa. , 1872, despre sensul unui astfel de sistem. În ediția germană a fost publicat și următorul pasaj: „Cea mai bună și singura clasificare posibilă, cuprinzând toate elementele, a fost stabilită de D. I. Mendeleev pe baza greutății lor atomice. Conform acestui sistem natural, proprietățile elementelor sunt reprezentate ca o funcție periodică a greutății lor atomice; îl vom analiza în detaliu mai târziu. Exprimă toate rapoartele elementelor; include acele grupuri naturale individuale prin care le considerăm” (p. 12 și 13 ale ediției ruse). Mai departe, acolo unde autorul vorbește despre legea periodicității elementelor (p. 216 din ediția rusă și 237 din ediția germană), numele lui Mendeleev este pur și simplu eliberat, precum și o referire (la p. 218) la originalul lui Mendeleev. memorii. Dar autorul din ediția germană nu numai că a ascuns sursa din care a extras atât de mult, ci a alungat și numele rusești, care se pare că i-au devenit odioase, de exemplu, în ediția germană nu există un nume al lui Beketov dat în rusă.

Așa a fost situația care s-a dezvoltat în anii 1970 în jurul descoperirii de către Mendeleev a legii periodice. În anii 1980, nu numai că nu a reușit să se descarce, dar a devenit și mai agravată din cauza întăririi sentimentelor naționaliste în rândul unei părți a inteligenței burgheze germane, care reflecta cel mai puternic ideologia claselor conducătoare din Germania la acea vreme. Pe acest fond socio-ideologic, discursul lui L. Meyer împotriva lui Mendeleev capătă o colorare foarte clară. (pag. 396)

La p. 1799. Referitor la problema originii petrolului, în legătură cu distribuţia elementelor în litosferă, vezi add. 4p. (pag. 400).

Până la p. 1800. Pentru descoperirea galiului și căutarea ekasiliconului, vezi art. 11. (pag. 401)

© Citatele de pe aceste pagini sunt preluate din rezumatul art. 3 (vezi ext. li). (P. 402) Până la p. 1802. Referitor la faptul că reviste engleze (adică articolul lui Carnelly) îi atribuie lui Newlands descoperirea unei legi asemănătoare unui periodic, vezi art. 15, p. 323 în volumul principal- (P. 404)

DESPRE

© Notă θ, care este făcută în acest loc în volumul principal, Mendeleev sugerează că istoria științei se comportă ca Solomon: autorul adevărat este dezvăluit imediat prin atitudinea sa față de această descoperire, deoarece nu este preocupat în primul rând să-și pună persoana în față și să strige. despre prioritatea lui, ci despre faptul că descoperirea făcută de el a fost recunoscută de alți oameni de știință drept adevăr, astfel încât să fie astfel stabilită în știință, cu alte cuvinte, să rămână să trăiască în ea. Dimpotrivă, autorul imaginar nu este interesat de toate acestea; este gata să se mulţumească să fie recunoscut ca coautor al descoperirii altcuiva. {pag. 404)

© Ideea exprimată aici, cum se fac descoperirile științifice, este dezvoltată mai târziu în Fundamentele chimiei (add. 4h, p. 593 în volumul principal).

Adevăratul autor al unei descoperiri este cel care o introduce în dobândirea științifică generală, ridicând-o la nivelul adevărului obiectiv; această prevedere corespunde caracterizării generale a lucrării lui Mendeleev însuși asupra legii periodice în această etapă. (pag. 404)

© Un volum din lucrările lui Mariotte este disponibil în biblioteca personală a lui Mendeleev; pagina indicată 656 este marcată. {pag. 404)

Până la p. 1803. Referirea lui Mendeleev la Lenssen și Dumas este importantă, nu și predecesorii săi direcți, a căror activitate l-a determinat să caute legea periodică și să prezică proprietățile elementelor care nu au fost încă descoperite. Aici Mendeleev se pare că are în vedere articolele lui Lenssen („An-nalen al lui Liebig”, 1857, B. CHI, S. 121 și B. CIV, S. 177) și Dumas („Comptes rendus de l'Acad des Sciences, 1857). , t. XLVI, p. 951-953). Extrase din aceste articole realizate de Mendeleev au fost păstrate în arhiva sa și vor fi incluse în Volumul IV al Arhivei Științifice. Pentru Dumas ca predecesor al lui Mepdeleev, vezi ext. lu {Pg. 405)

© Notă Despre acest loc din volumul principal {p. 719-720), sunt date cuvintele din care rezultă că Mendeleev a venit cu acest articol (ext. 3s) nu pentru că a încercat să-și apere prioritatea cu orice preț, ci doar pentru că un om de știință atât de proeminent precum L. Meyer, a aruncat el o acuzaţie nefondată de însuşire a ideilor altora. {pag. 405).

La p. 1804. Spre deosebire de tabelele din articolul 1879 (add. 2c) și din ed. 3 din Fundamentele chimiei (adăug. Za, p. 343 în volumul principal), acestui tabel îi este dat un caracter orizontal și elemente tipice sunt incluse în el ca coloană inițială (deasupra coloanei Mg - Cl). (Compară v. 12).

Între Ca și Ti pus cu semnul întrebării Sc; poziția elementelor pământurilor rare este din nou schimbată: în articolul din 1879 (add.

2c) (cf. ed. 3 din Fundamentele chimiei, add. 3a, p. 343 în volumul principal) a fost așa cum se indică mai jos. în stânga, iar în articolul din 1880 (add. 3c), după cum este indicat în dreapta.

1879 La Se 1880 ? Di (139?) Se (141) ?? (Di = 146) ??

(ext. 2c) Er Di? (ext. 3s) Er (175?) ? La (180?)

În ceea ce privește plasarea lui Di în gr. V vezi ed. 4 Fundamentele chimiei, p. 863.

Comparativ cu tabelul din ed. 3 „Fundamentals of Chemistry” (adăugarea Za, p. 342 în volumul principal), alte greutăți atomice sunt indicate pentru un număr de elemente (în paranteze sunt valorile lor de la ed. 3): Cr = 52,5 (52) ; Co = Ni = 58,6 (59); Cu = 63,5 (63); Ga = 69 (68); Yt = 89? (88); Ru = 103 (104); Sb = 120 (122); Te = 125? (120); Di = 139? 146? (142?); Ce = 141(139); Er = 175? (175); La = 180? (?138); Os = 194? (193); Pb = 206 (207); Th = 231 (234). {pag. 406)

Adăugiri D

La ext. Id. Aici, prevederile referitoare la greutățile atomice ale elementelor exprimate în lucrările anterioare ale lui Mendeleev, direct adiacente acesteia, în special în art. 13 și ext. 2h. Totuși, această lucrare (ext. Id) este o introducere directă la art. 14 {Pg. 407)

La p. 659. Tabelul greutăților atomice dat aici, cu numele chimiștilor care și-au făcut determinările, este reprodus (cu unele precizări) în ed. 6 Fundamentele chimiei (la pp. 360-361 în volumul principal). Aceasta, în special, distinge tabelul rezumativ din ed. 6 din același tabel din ed. 5 Fundamente ale chimiei. {pag. 412)

Până la p. 660. Originalul conține o dată incompletă și anume: „186.”. În vol. II aceasta este descifrată ca 1860-1867. (Vezi vol. II, p. 389). Editorialul a luat o formă mai precaută: „1860s”. {pag. 413).

O Nu există un articol numit „Lege periodică” în Dicționarul Brockhaus și Efron. Aici Mendeleev are în vedere articolul său „Legea periodică a elementelor chimice” (articolul 14). Într-un număr de alte referințe la acest articol, el admite aceeași inexactitate. {pag. 414)

La ext. 2d. Acest articol (add. 2d) este, parcă, concluzia unei serii de articole din Dicționarul Brockhaus și Efron referitoare la legea periodică. Este, de asemenea, asociat cu ext. 3g și reproduce (la pp. 422-423 în volumul principal) tabelul de elemente corespunzător cu denumirea presupuselor elemente x și y. {pag. 415)

La p. 634. Acest loc din ed. 7 corespunde textului ed. 8 Fundamentele chimiei (vezi add. 5g). {Pagina 419)

O Articolul intitulat „Perioada, sistem de elemente” nu este disponibil în Dicționarul Brockhaus și Efron. Mendeleev se referă aici la. Artă. 14, care are un alt nume. {pag. 420)

Până la p. 636. Aici, ca și în unele dintre celelalte lucrări ale sale, prin „idealism” Mendeleev înseamnă gândire teoretică abstractă. (pag. 425)

La Anexele E

La ext. le. La p. 608. Vezi art. 13, p. 227-228 în volumul principal. O referire la Brauner a apărut mai târziu (în ed. 7 din Fundamentals of Chemistry, p. 444), se pare în legătură cu scrisoarea lui Brauner către Mendeleev (1902), unde Brauner scria: „Cu mare plăcere îmi amintesc ce bucurie ai făcut când articolele mele. „Despre greutatea atomică a beriliului” a apărut în 1878 și 1880, în care am arătat împotriva lui Nilson și Peterson că principalele proprietăți chimice și fizice ale beriliului sunt funcții periodice ale greutății atomice Be" = 9,4, și nu Be'" = 13,6 . (Numai din acest motiv Nilson și Peterson au determinat densitatea vaporilor de $BeCl_2$.) Și mai departe: „Vă rog cu umilință să plasați aceste trei rânduri în noua ediție a Fundamentelor voastre când vorbiți despre beriliu”. (Citat în Materiale despre istoria chimiei domestice, ed. Academiei de Științe a URSS, 1950, p. 93-94).' (pag. 426)

La ext. 2e. Până la p. 656. Dacă al 8-lea rând, compilat de Brauner, este inclus în sistemul de elemente, atunci se va obține următorul tabel. (pag. 433)

{BROWNER Tabel periodic al elementelor}

Grupe:	0IIIIIIVIVVIVII.VIII
Rândul 1	
Rândul 2	NonLiBeBcN0F
Rândul 3	NeNaMgAlSiPsCI
Rândul 4	ArKCaScTiVCrMn FeCoNi
Rândul 5	CuZnGaGeAsSeBr
Rândul 6	KgRbSrYZrNbMo_ RuRh Pd
Rândul 7	AgCdInSnSbTeJOch
Rândul 8	XeCsBaLaCe etc.TaWOSIRPt
	128133137139140-178182184 190191193195
Rândul 9	AuHgTiPbBi——
Rândul 10	—Rd—Th—U

unde: Ce etc. = Ce Pr NdSmEuGd TbHoErTu Yb

« 140-178 = 140,2 141144150.3151.8157.2159.2165?166?171? 183

La ext. Ze. Vezi articolul lui A. Lissner în Questions of the History of Natural Science and Technology, 1957, numărul, 5 pp. 50-55. (pag. 434)

34*

Adăugiri F

La ext. dacă. În „Lista lucrărilor” acest rezumat este intitulat: „Despre unitatea substanței în legătură cu legea periodică” (Arhiva, vol. I, p. 151); acest nume i-a fost dat de redactori.

Imediat înaintea rezumatului (add. I), care este listat ca punct 5, ca punct 4 al aceleiași ședințe în același jurnal, la pagina 66, tipărit. „4. N. A. Menshutkin, în numele lui V. Rantsev, raportează concluzii ulterioare cu privire la etapele corecte reprezentate de greutățile atomice ale elementelor, iar din greutățile atomice ale elementelor dintr-o serie, autorul indică modalitatea de calcul a greutăților atomice ale tuturor celorlalte elemente. , și concluzionează că aceasta indică materia unitate care constituie elementele cunoscute nouă.

Mendeleev a vorbit apoi împotriva acestui punct de vedere (vezi add. Dacă). Se face referire la Rantsev în art. 15. (P. 320 în volumul principal).

V. L. Rantsev a vorbit despre această problemă la o întâlnire a RFHO încă devreme, și anume 7 noiembrie 1885 (vezi ZHRFHO, vol. XVII, numărul 9, partea chimică, sec. 1, 1885, p. 561), dar apoi mesajul său nu a fost abstractizată. Mai târziu, în lucrarea sa The Method of Working Hypotheses (Revista științifică, 1895, nr. 4, pp. 115-119 și nr. 5, pp. 144-148), Rantsev a subliniat că seturi de puncte care exprimă greutățile atomice ale elementelor dintr-un anumit grup natural aparțin aceleiași curbe regulate („legale”), în care regularitatea matematică servește ca o reflectare a celei chimice, raporturile în greutatea atomică ale elementelor pot, din punctul de vedere al autor, fiți bine explicați folosind ipoteza că compoziția atomilor tuturor elementelor include particule cu o masă de 3 și 4 unități atomice. În acest sens, este interesant de observat că într-o schiță aproximativă a două rânduri de elemente ușoare - atomice pare și impare (vezi f. 14, p. 455 în volumul principal) - Mendeleev a ajuns de fapt la concluzia că în fiecare sOxM coloană (rând) diferența dintre greutățile atomice a două elemente învecinate (de exemplu, P - Al \u003d 31-27 \u003d 4 sau

și 27 23 \u003d 4 etc.) este egal cu 4 unități atomice. Ulterior, dezvoltându-și ideile, V. L. Rantsev a ajuns la concluzia că trebuie să existe un halogen necunoscut cu o greutate atomică de 3, despre care a făcut un raport la reuniunea Departamentului de Chimie al RFHO și din februarie 1893 (ZHRFHO,

„VIP” h. chimic, dep. 1, 1893, p. 57). În acest sens, este interesant de subliniat că, chiar și în ziua descoperirii legii periodice, D. I. Mendeleev, într-una dintre schițele schițelor viitorului sistem de elemente, a notat în seria loidelor „. ". Mai târziu, el a resubliniat posibilitatea existenței unui halou cu o greutate de 3 (vezi ext. 3g, p. 493). (Fotocopie

schiță grosieră, vezi cartea: B. M. Kedrov. Prima zi a condus

whom discoveries, Sotsekgiz, 1958, p. 49; vezi și stenogramele și comentariile legate de această fotocopie în aceeași carte).

O comparație a legii periodice cu legea unității forțelor naturii a fost făcută de Mendeleev în ed. 3 Fundamentele chimiei (1877, p. 851-852, p. 7). Aceasta și alte prevederi (de exemplu, privind „originalitatea” elementelor chimice atunci când acestea sunt supuse unei legi generale) sunt dezvoltate în continuare în art. 13 și în ed. 7 și 8 din Fundamentele chimiei (vezi art. 15, p. 327 în volumul principal).

Se poate presupune că atitudinea negativă a lui Mendeleev față de ideea unității materiei și a convertibilității elementelor chimice a luat contur deja la mijlocul anilor 1980. S-a manifestat, în special, în legătură cu lucrarea lui Crookes „On the Origin of the Chemical Elements”. La 5 decembrie 1886, în timpul unei discuții asupra acestei lucrări în cadrul Departamentului de Fizică al Societății Iubitorilor de Științe Naturale, A. G. Stoletov și K. A. Timiryazev au susținut cu căldură ideea de bază a lui Crookes despre evoluția elementelor chimice. În același timp, K. A. Timiryazev a sugerat că schema Crookes completează sistemul Mendeleev în sensul că explică originea periodicității proprietăților prin participarea celui de-al doilea factor - natura electrică a elementelor, în timp ce un factor (greutatea atomică) nu este suficient pentru asta. „Este curios, totuși”, a scris mai târziu K. A. Timiryazev, „că D. I. Mendeleev însuși a protestat împotriva acestei concluzii extrase din legea sa periodică. Îmi amintesc foarte bine cum, într-o zi, după o întâlnire foarte animată în cadrul Societății de Fizică, noi trei – Dimitri Ivanovici, Stoletov și cu mine – ne-am certat până târziu în noapte despre această întrebare, care a ocupat apoi pe toată lumea, datorită pamfletului lui Crookes care a apărut. . După ce și-a epuizat toate obiecțiile, Dimitri Ivanovici. . . a lansat acesta, în sensul literal, „argumentim ad hominem”: Alexander Grigorievici! Klimenty Arkadievici! Ai milă! În fond, ești conștient de personalitatea ta. Lăsați atât Cobalt, cât și Nikel să-și păstreze personalitatea. . . Între timp, îmi amintesc că la începutul anilor șaizeci, la cursurile de chimie teoretică, el era destul de înțelegător față de ipoteza Prout și, parcă, regreta că cifrele mai exacte ale lui Stas au forțat-o să o abandoneze ”(K. A. Timiryazev. Soch., vol. 8. M., Selkhozgiz, 1939, p. 243-244). (pag. 438)

La ext. 2f. Ca pamflet, acest articol este îndreptat împotriva „conceptelor” pseudoștiințifice care se răspândeau în SUA și urmăreau scopuri pur comerciale, străine științei autentice. Valorificând interesul tot mai mare pentru ipotezele despre complexitatea și transmutabilitatea elementelor, oamenii de afaceri americani au început să le exploateze în interes comercial. Expunând metodele pseudoștiințifice ale acestor oameni de afaceri din știință, care și-au combinat afacerile cu înșelăciunea directă a unui public credul, D. I. Mendeleev a separat brusc de un astfel de șarlatanism ideea cu adevărat științifică a complexității și convertibilității elementelor. Cu confirmare experimentală

o astfel de idee, el a legat posibilitatea de a explica cauza fizică, dependența periodică a proprietăților elementelor de masa lor.

Dar din moment ce încercările prin mijloace chimice de a transforma un element în altul s-au terminat invariabil cu un eșec, iar toate afirmațiile conform cărora era posibil să se realizeze acest lucru au fost respinse în timpul verificării, Mendeleev a început să fie în general neîncrezător în afirmațiile de acest fel, mai ales când a fost vorba de neglijabile. cantităţi de substanţe.nu pot fi studiate chimice complet. Acest lucru este legat de atitudinea sa sceptică față de primele rapoarte despre transformarea elementelor în procesele radioactive. Având, fără îndoială, dreptate în atitudinea sa negativă față de încercările de a transforma un element în altul prin mijloace chimice, D. I. Mendeleev s-a înșelat când și-a transferat atitudinea negativă asupra faptelor transformării efective a elementelor descoperite ca urmare a studiului dezintegrarii substanțelor radioactive.

Pe ext. 2f, răspunsuri au apărut în Volyn, 1898, nr. 65 (21 martie), p. 2, semnate de M. V-sky, și în Cărțile săptămânii, 1898, februarie, p. 187-188. (pag. 439)

Până la p. 3. Pentru argintul solubil al lui Carey Lee, vezi ext. 4t. Fundamentals of Chemistry (ed. 8, 1906, pp. 392-393) spune despre unele dintre reacțiile oxidative ale nitratului de argint: Acest lucru produce argint solubil, pe care el îl numește alotrop. Mai jos este o descriere a metodei de preparare și a proprietăților sale. „Nu există nicio îndoială”, continuă autorul, „că modificările de argint obținute de Carey Lee reprezintă aceeași relație cu argintul obișnuit, complet solubil în apă, care există între cuarț și silice solubilă, între CuS sau As2S3 în insolubilul lor obișnuit. forma si in solutii coloidale ale hidrosolilor acestora. . . Aici, însă, s-a făcut un important pas înainte în sensul că avem de-a face cu o soluție a unui corp simplu și, în plus, a unui metal, adică o stare deosebit de caracteristică a materiei. . . se poate spera că studiile suplimentare ale compușilor coloidali solubili, care aparent reprezintă diferite tranziții la emulsii, vor aduce o lumină nouă la problema complexă [393] a soluțiilor, care este una dintre problemele erei moderne a

cunoștințelor chimice. Să remarcăm aici că Print (1890) în timpul dializei prin membrană a arătat clar starea coloidală a argintului solubil, deoarece acesta nu trece prin membrană. În adaos. [625] (cf. 780-781), autorul a elucidat mai în detaliu această problemă și a încheiat-o cu următoarele cuvinte: „Și întrucât starea coloidală corespunde în principal particulelor foarte complexe, motivul tranziției argintului și a altor simple corpurile în hidrosoli poate fi clarificată asociația de particule. În

întrebările de acest fel, după părerea mea, sunt următoarele în știința noastră; din păcate, sunt dificile și se lucrează puțin la ele. Principala dificultate este că particulele de metale precum Ag trebuie considerate că conțin unul sau câțiva atomi, iar coloizii sunt de obicei particule foarte complexe.

Astfel, D. I. Mendeleev a înțeles destul de corect esența procesului prezentat de Emmens și Co. ca o transformare imaginară a Ag în An. Ar fi destul de firesc să ne așteptăm ca unele forme de materie mai simple, mai primare, în comparație cu atomii, să fie asociate cu transformarea elementelor; descoperirea particulelor coloidale, mai complexe decât moleculele obișnuite, ca să nu mai vorbim de atomi, a mărturisit trecerea de la sfera atomilor la sisteme fizico-chimice mai complexe, precum soluțiile și chiar emulsiile. (pag. 441)

Până la pagina 9. Această predicție a fost confirmată de descoperirea în 1913 a legii deplasării, care guvernează transformările radioactive ale elementelor, de descoperirea în 1934 de către soții I. și F. Joliot-Curie a radioactivității artificiale și de alte descoperiri. realizate în domeniul fizicii nucleare.

D. I. Mendeleev nu a trăit șase ani înainte de realizarea acestei speranțe a lui (până în 1913).

Până la momentul scrierii, lucrarea (adăugarea 2f) este în consonanță cu conținutul add. 2f înregistrare făcută de Mendeleev în noiembrie 1898 (vezi fragmentul scris de mână, p. 6, plasat la sfârșitul catalogului de inventar al bibliotecii personale a lui Mendeleev în Arhiva Muzeului D. I. Mendeleev de la Universitatea de Stat din Leningrad):

„Conceptul de ireversibilitate a elementelor este o bază extrem de importantă pentru întreaga viziune asupra lumii. Dacă se va dovedi, ar deveni mai posibil să se infirme strict spiritiştii care spun că forţa trece în materie şi invers. Ar deveni mai clară absența necesară a libertății complete, natura limitării, dreptatea „despărțirilor”, armonia ar rezulta din haos, posibilitatea de a înțelege neschimbatul și eternul.

Aici gândirea autorului face eco a ceea ce a scris în 1871, în Art. 7 (vezi pp. 157-158 în volumul principal), care s-a ocupat de

posibilitatea, în principiu, a transformării unui element în altul cu transferul unei părți din greutate într-o altă formă de energie, sau de mișcare. Dar D. I. Mendeleev a obiectat întotdeauna la asumarea tranziției materiei în forță și invers, văzând pe bună dreptate în această presupunere o respingere a fundamentelor materialiste ale științei naturii și acceptarea premiselor inițiale ale energeticismului și spiritismului. Cu aceeași ocazie, vezi notele sale făcute mai târziu (în 1902) în legătură cu o altă lucrare care se ocupă de eterul mondial (vezi comentariul suplimentar la p. 37, add. 3g). (pag. 447)

La p. 10. Este destul de corect să credem că aurul este mai complex decât argintul și că, prin urmare, ar fi mai ușor ca Au să treacă în Ag decât Ag în An, dacă

transformările s-ar face în această ordine. Cu toate acestea, după cum s-a dovedit mai târziu, transformările elementelor nu au loc în cadrul grupurilor (Ag în An, Pb în As, Fe în Pt etc.), ci în rânduri, așa cum este demonstrat de legea deplasării. Prin urmare, afirmațiile anterioare ale lui D. I. Mendeleev (1869-1871) sunt mai aproape de adevăr, că complicația elementelor are loc de la Na la Mg, de la K la Ca etc. (vezi Art. 4 și „Fundamentals of Chemistry”, 1871, partea 2, p. 122). (pag. 449)

La ext. 3f. Materialele congresului au fost publicate în ZhRFHO sub titlul general: „XI-th Congress of Russian Naturalists and Physicians in St. Petersburg. (20-30 decembrie 1901)”. În ceea ce privește raportul lui Brauner, în procesul verbal al ședinței secției de chimie din 21 decembrie 1901 se menționează: „Browner B. F. prezintă lucrările sale experimentale și teoretice în domeniul elementelor pământurilor rare - La, Ce, Pr, Nd, Tti etc. Din experimente . cercetare, vorbitorul procedează la analiza problemei poziției elementelor pământurilor rare în sistemul periodic al lui D. I. Mendeleev. Vorbitorul parcurge tot felul de moduri de a le pune în sistem și ajunge la concluzia că grupul de elemente de pământ rare are o oarecare asemănare cu grupul de asteroizi din sistemul solar și că reprezintă un nod în tabelul periodic între ceriu. și un element necunoscut cu o greutate atomică de 180. Acesta este grupul interperiodic o continuare a seriei VIII, care se termină după wolfram cu elemente de platină: aurul este primul membru al seriei IX, nu XI. În seria XII, primul element este probabil radiul și, în plus, toriu și uraniul.

H. N. Beketov notează că legea periodică a lui D. I. Mendeleev indică legalitatea conform căreia elementele au fost create din materie primară. Planul nu este suficient pentru a exprima sistemul periodic: o digresiune a fost deja făcută de D. I. Mendeleev în grupa VIII. Acum trebuie să trecem la trei dimensiuni; elementele principale sunt în plan, iar un număr de elemente cu o mică modificare a greutății atomice și proprietăți similare trebuie să fie localizate în a treia dimensiune.

Urmează discursul lui Mendeleev (add. 3f).

Raportul lui Brauner, precum și corespondența aferentă dintre Brauner și Mendeleev, vor fi incluse în Sat. „Mendeleev și Brauner” (vezi și notele și comentariile suplimentare de adăugat. 2e în partea referitoare la articolul lui Brauner „Elementele pământurilor rare”). (Pagina 450)

La ext. 4 f. Până la p. 787. După aceste cuvinte din „Fundamentals of Chemistry” au trecut:

„În concluzie, consider că nu este de prisos să citez un pasaj dintr-un discurs pe care l-am citit (1889) la London Chemical Society, unde ating ipoteza complexității corpurilor simple recunoscute în chimie, tocmai pentru că mulți au încercat (acum mai des, de exemplu, R. Kennedy Duncan, din Washington, în interesanta sa carte The new knowledge, New-

York, 1965) să aplice legea periodică pentru a justifica această idee, „luată din acea antichitate profundă, când s-a găsit convenabil să recunoască mulți zei, dar o singură chestiune”.

Ceea ce urmează este un pasaj lung din v. 13, începând cu cuvintele:

„Pungând în originea ideii unei singure materii primare...” și terminând cu cuvintele: „. . .pentru a-i înţelege pe cei mulţi în unitate. (Vezi pp. 221-222 în volumul principal).

După acest pasaj, Mendeleev scrie în Fundamentals of Chemistry:

„La ceea ce am spus acum 16 ani, vreau acum să adaug, în primul rând, că în știință, ca și în viață, generalul este peste tot strâns confundat și legat de particular, că persoana însuși este de neconceput într-un mod rezonabil în uniformitate fără distincția de sex, vârstă, bogăție, abilități etc. și, în al doilea rând, că efortul de unitate în toate, cauzat de unitatea minții superioare, trebuie cumva conciliat cu varietatea de particularități, părți și chiar forme care apar peste tot. și în toate, pentru că realismul viu cere asta ” .

Aici vedem că Mendeleev aduce un tribut verbal teologismului, explicând dorința de a găsi unitate în întreaga lume prin faptul că se presupune că există o unitate a unei minți superioare (Mendeleev scrie acest cuvânt cu majusculă), adică Dumnezeu. Între timp, de fapt, Mendeleev ca naturalist-materialist peste tot vede unitatea lumii în materialitatea ei, în existența legilor generale ale naturii, inclusiv a legii periodice, care, după Mendeleev, determină unitatea internă a fenomenelor naturii. și întreaga lume în general.{P. 452)

La completări G

La ext. IG. Titlul acestei ext. dat de redactor. În primele discursuri publice ale lui D. I. Mendeleev cu privire la descoperirea argonului și raportul asupra proprietăților acestuia, a fost înaintată o ipoteză că argonul este, poate, N_3. O referire la scrisoarea pe care Mendeleev a primit-o de la Ramsay se face și în ed. 6 Fundamente ale chimiei (adăug. 2g, p. 468 în volumul principal). A. I. Gorbov a vorbit despre primul raport al lui Mendeleev la o întâlnire a Departamentului de Chimie al RFHO. Transcrierea discursului său spune:

"A. I. Gorbov observă că inactivitatea chimică a argonului, poate, depinde de faptul că de fiecare dată Rayleigh și Ramsay l-au uscat cu anhidridă fosforică. După cum se știe, multe gaze sunt inactive din punct de vedere chimic într-o formă foarte uscată. A. I. Gorbov crede că argonul este un fel de compus azotat, poate fi siliciu azotat ”(ZhRFKhO, vol. XXVII, numărul 2, secțiunea 1, 1895, p. 72).

Rezumatul celui de-al doilea mesaj este o continuare directă a primului. La sfârșitul rezumatului de la pagina 509 a aceleiași reviste scrie:

„După întâlnire, F. I. Blumbach a arătat spectrul heliului”.

S. A. Altshuler a descoperit un rezumat mai detaliat al celei de-a doua comunicări a lui D. I. Mendeleev despre descoperirea argonului, publicat în revista Scientific Review for 1895. Cu toate acestea, deoarece acesta nu este un rezumat, editorii nu au considerat posibil să-l plaseze printre lucrările lui Mendeleev însuși și le-a inclus în comentariile la acestea.

În partea referitoare la argon și heliu, acest rezumat spune:

„În timpul călătoriei în străinătate din acest an, el (Mendeleev. - Ed.) a avut ocazia să vorbească despre argon cu Vertelo și Ramsay. Vertelo i-a subliniat lui Mendeleev luminozitatea argonului sub influența unei descărcări electrice liniștite după binecunoscutele manipulări cu CS_2; Ramsay a arătat tot ce făcuse cel mai recent pentru a clarifica natura argonului, dar amândoi au spus sincer că nu știau absolut ce este argonul. Ramsay continuă afirmând că argonul este probabil un amestec de mai multe gaze. Dar dacă se știe puțin despre argon, atunci „nu se poate nega că o nouă eră în chimie a început cu argonul”, spune Mendeleev, „datorită descoperirii heliului, care a fost obținut prin aceleași metode ca și argonul și are aproximativ aceleași proprietăți. Adevărat, știm puțin de încredere despre heliu, despre natura sa, dar în orice caz este ceva genial. Spectrul său este strălucitor, original și nu putem decât să ne bucurăm că am reușit să-l descoperim. Trebuie să ne gândim că într-o zi se vor deschide sursele obținerii lui în cantități mari și că atunci natura lui se va dezvălui mai aproape. Mendeleev a vorbit despre heliu cu Lockyer, care, după cum știți, a subliniat de mult existența unui element în soare (necunoscut pe pământ până în acest an), pe care l-a numit heliu. „Lockyer”, spune

Mendeleev, „ghidat de idei de natură astronomică și de idei visătoare despre materia primară (Mendeleev însuși demonstrează întotdeauna cu pasiune că, în starea actuală a cunoștințelor exacte, problema unei singure sau materie primară poate fi tratată doar negativ. —Referent), a început să caute noi gaze în minerale. Laboratorul său este amenajat cu rânduri de eprubete cu gaze, care se obțin astfel: un mineral este pus sub clopotul unei pompe de aer, aerul este pompat și apoi mineralul este încălzit; din acestea din urmă sunt extrase gaze, care sunt examinate spectroscopic de Lockyer. Din toate mineralele aproape obișnuite, în astfel de condiții, se obțin gaze: argon, heliu și diverse x-uri, care, izolate unele de altele, sunt fiecare caracterizate de propriul spectru special și în cea mai mare parte prin inactivitate chimică. Cu această ocazie, notează Mendeleev, asta spune Lockyer deosebit de frumos, dacă este corect sau nu este o a doua întrebare. În spectrul solar sunt cunoscute aproximativ 3000 de linii Frauenhofer; dintre acestea, doar aproximativ 1000 aparțin elementelor cunoscute; Lockyer crede că liniile spectrelor gazoase

sunt corpuri de minerale și sunt liniile spectrale lipsă ale soarelui. Se dovedește aceasta materie primară, așa cum crede Lockyer, sau nu, în orice caz, trebuie să ne gândim că cercetările sale extind cunoștințele noastre despre elementele chimice” (Scientific Review, 1895, K? 46, p. 1466, Report on meeting of the Departamentul de Chimie al Societății Fizico-Chimice Ruse, 2 noiembrie 1895, semnat: „A. F.”). Autorul rezumatului, se pare, este A. M. Filippov (vezi articolul lui A. A. Makaren din Universitatea de Stat Vestnik Leningrad, 1959, nr. 22, p. 142).

Ulterior, în aceeași revistă a fost publicat un articol semnat: „Prof. Winkler, pe tema rapoartelor făcute de Mendeleev despre argon și heliu: Scientific Review, 1897, No. 8, pp. 139-141). (pag. 453}.

Comentariu la ext. G în partea referitoare la descoperirea argonului și a altor gaze inerte, poate servi articolul „Legea periodică a lui D. I. Mendeleev și gazele inerte” (Uspekhi fizicheskikh nauk, 1952, vol. XLVII, v. 1, pp. 95-114).

La ext. 3g. Acest articol este strâns legat de ultimele două ediții ale Fundamentals of Chemistry (ed. a 7-a și a 8-a). În ea, Mendeleev încearcă să împace cele mai recente descoperiri fizice din acea vreme, în special descoperirea radioactivității, cu interpretarea chimico-mecanică a legii periodice, conform căreia individualitatea chimică a elementelor („chimia lor”) este determinată de masa (adică, proprietatea „mecanică”), dar nu natura lor electrică.

În acest scop, Mendeleev a recurs la conceptul de lumină, sau lume, eter, încercând să-l folosească pentru a explica, în primul rând, fenomenele radioactive. Tratând eterul mondial ca pe un element chimic obișnuit, dar foarte ușor, Mendeleev încearcă să-și determine locul în sistemul periodic și, prin urmare, să conecteze conceptul de eter

mondial cu legea periodică. Această încercare a fost destinată să devină cântecul de lebădă al vederii chimico-mecanice a elementelor. Sub loviturile din ce în ce mai mari care au fost aduse de noile descoperiri fizice, vechea imagine chimico-mecanică a lumii s-a prăbușit cu o forță de neoprit. A fost înlocuită cu o nouă imagine electromagnetică a lumii și interpretarea chimico-electrică a elementelor chimice și legea lor periodică asociată cu aceasta. Această imagine a rămas dominantă în știință până la sfârșitul primului sfert al secolului al XX-lea. și abia în al doilea trimestru, la rândul său, a suferit o defalcare radicală din cauza creării mecanicii cuantice și a dezvoltării fizicii nucleare. În același timp, unele dintre prevederile pe care Mendeleev le-a asociat cu interpretarea chimico-mecanică a elementelor au fost restaurate, dar pe o bază nouă și, mai ales, recunoașterea rolului determinant al masei ca proprietate fundamentală a particulelor de materie. Astăzi, această poziție este folosită în fizica nucleară în caracterizarea nucleelor atomice și a particulelor „elementare”.

O încercare a unor autori moderni, urmând ideile lui Mendeleev, de a include în sistemul periodic de elemente un neutron (n = 1, seria 0, grupa 0) și un electron (e~ = 0, seria 0, grupa I) sau un pozitron (e+ = 0, serie, 0, grupa I) nu

are o bază. Elementele chimice sunt o categorie definită calitativ de particule de materie (atomi), fiind tipurile acestora. În starea neutră, fiecare dintre atomii oricărui element de la H până la al 102-lea element are două sfere: un miez și o înveliș. Sistemul Periodic de Elemente exprimă regularitatea formării secvențiale, treptate, a unei învelișuri de electroni de la cel mai simplu (y H), format dintr-un singur electron, până la cel mai complex dintre cei cunoscuți în prezent, format din 102 electroni. Dacă nu se iau în considerare atomii, ci nucleele lor, adică dacă învelișul de electroni a atomilor este îndepărtat din câmpul vizual, atunci regularitatea la care se supun nucleele atomice, rămânând periodice, diferă deja de regularitatea periodică care leagă elementele chimice (învelișurile lor). atomi). Modelul periodic în schimbarea proprietăților și structurii nucleelor atomice, prin urmare, nu se încadrează în sistemul periodic de elemente cu cele nouă grupuri ale sale, deși este asociat cu acesta. Periodicitatea nucleelor atomice se caracterizează, de exemplu, prin alternarea valorilor pare și impare ale sarcinii nucleare Z, precum și numărul de masă A al elementelor și izotopilor acestora, care nu se reflectă în sistemul periodic al elemente. Sistemul periodic de nuclee atomice, care sunt o categorie de particule de materie diferită calitativ de atomii înșiși, trebuie să fie în același timp un sistem de izotopi ca varietăți de atomi. Ar trebui să reflecte regularitatea formării consistente, treptate, a nucleelor atomice înșiși din neutroni și protoni (nucleoni) de la cel mai simplu nucleu (iH1), format dintr-un proton, până la cel mai complex dintre cei cunoscuți în prezent, format din 102 protoni și 151 de neutroni. Ideea prezentată în prezent despre existența învelișurilor de nucleon în

interiorul nucleului și umplerea lor treptată poate oferi cheia pentru explicarea periodicității deosebite a modificării proprietăților și structurii nucleelor atomice.

Dar nici neutronul, nici electronul sau pozitronul, nici nicio altă particulă „elementară”, cu excepția protonului, nu poate fi inclusă în acest sistem periodic de nuclee atomice, deoarece niciunul dintre ei în sine nu poate servi ca nucleu pentru niciunul - niciunul. structura atomică, cu excepția protonului, care, după cum se știe, formează nucleul unui atom al izotopului obișnuit (ușor) al hidrogenului (iH1). Positroniul și mezotroniul, în care rolul unui nucleu pozitiv este presupus jucat de un pozitron sau un mezon pozitiv, nu sunt atomi, adică particule de elemente chimice, ci sunt formațiuni de natură calitativ specială. Prin urmare, ele nu dau niciun motiv pentru a extinde sistemul periodic de elemente în detrimentul lor sau pentru a extinde sistemul de nuclee atomice în detrimentul pozitronului și mezonului. Neutronul este inclus în compoziția nucleelor atomice numai în prezența a cel puțin un proton (pentru jH2 și GN3). Prin urmare, nu poate fi considerat ca un nucleu atomic separat și cu atât mai mult ca un element chimic separat.

Așa cum elementele chimice își formează propriul sistem calitativ specific (sistemul periodic de elemente), iar nucleele atomilor și izotopilor își formează propriile lor, la fel și particulele „elementare”, de la cele mai ușoare (fotoni, neutrini, electroni, pozitroni) la particulele semigrele (mezoni de diferite feluri), grele (nucleoni) și supragrele (hiperoni), trebuie să-și formeze propriul sistem inerent, specific calitativ, a cărui natură va fi determinată în funcție de tipul de regularitate inerent „ particulele elementare în sine și unindu-le într-un sistem comun. A include un neutron, un electron sau orice altă particulă „elementară” în sistemul periodic de elemente, plasându-l deasupra lui H sau sub He, înseamnă a ignora originalitatea calitativă a diferitelor tipuri de materie și legile acestora, ceea ce duce la un amestec de legi de alt ordin. Referirea la Mendeleev și articolul său (adăugarea 3g) este ilegală, de la începutul secolului al XX-lea. întrebarea era încă complet neclară și nestudiată, ceea ce i-a permis lui Mendeleev să includă eterul mondial printre elementele chimice și să încerce să pună în fața lui H în tabelul periodic al elementelor elementele y („coroniu”) și r („newtoniu”) pe care l-a propus. Repetarea acestei încercări după mai bine de jumătate de secol, în prezența multor fapte care demonstrează specificitatea calitativă a nucleelor atomice și a particulelor „elementare” și diferența lor față de atomi, înseamnă folosirea incorect a autorității lui Mendeleev și păcătuirea clară împotriva științei moderne.

Articolul din Auto-Education Bulletin and Library (ext. 3g) a primit numeroase răspunsuri. În revista „Știință și viață”, vol. I, carte. II şi III, 1904, p. 499-525, semnat „Ya. Nedymov”, a apărut un articol la rubrica „Natura chimică a eterului mondial conform D. I. Mendeleev”. O amprentă a acesteia este țesuta în t 1053 din biblioteca personală a lui Mendeleev.

Răspunzând lucrării lui Mendeleev asupra eterului cosmic, Nedimov, spre deosebire de Mendeleev, nu vede în eter nimic altceva decât „acea materie primară din care sunt alcătuiți atomii tuturor corpurilor elementare” (p. 504 a sursei menționate mai sus). Autorul consideră, contrar realității, încercările reușite ale lui Emmens și Fitik de a realiza transformarea elementelor și vorbește despre Mendeleev ca pe un oponent hotărât al „o astfel de viziune asupra originii elementelor”. În acest sens, editorii revistei, ținând cont de opinia lui Mendeleev, au făcut o notă pe cont propriu: „Deși respectând pe deplin opinia divergentă a venerabilului om de știință, observăm, totuși, că mulți chimiști reputați sunt înclinați către vedere opusă” (ibid.).

Răspunsuri la lucrarea lui Mendeleev (add. 3g) au apărut și în Chemisches Zentralblatt, B. I, nr.3, 1904, S, 137-138; în The Nation, New-York, 1904, care conține o recenzie a ediției în limba engleză a articolului (decupajul este țesut în vol. 1052 al bibliotecii personale a lui Mendeleev; același volum este țesut într-un decupaj dintr-un ziar necunoscut cu o recenzie intitulat „The Ether” al acelorași articole ediție în limba engleză).

Când, doi ani mai târziu, articolul (add. 3g) a fost publicat ca o carte separată, autorul i-a oferit o prefață specială; având în vedere importanța acestuia din urmă, editorialul o reproduce aici în întregime (vezi D. Mendeleev, An attempt at a chemical understanding of the world ether, Sankt Petersburg, 1905, pp. 3-4).

[3] „Prefață

În toamna anului 1902, redactorul Buletinului și Bibliotecii de Autoeducație, care se pregătea atunci să apară, a început să-mi ceară să scriu un articol pentru primele numere despre oricare dintre întrebările care mă ocupau. Ideea principală a publicării de început a fost simpatică pentru mine și, fără alte discuții, am scris un articol intitulat „O încercare de înțelegere chimică a eterului lumii” (octombrie 1902). Subiectul ales mi-a ocupat de mult gândurile, dar din diverse motive nu am vrut să vorbesc încă despre el, mai ales că eu însumi nu am fost pe deplin mulțumit de acele câteva precizări pe care le consideram capabile să reziste criticilor și tot așteptam cu nerăbdare să le experimentele pe care intenționez să le fac a fost să-și continue primele încercări, răspunsuri, mai încurajatoare în corectitudinea concluziilor născute. Anii, însă, au trecut, chestiuni mai urgente au fost rupte și nimeni nu s-a atins de problema care mi se părea arzătoare, așa că am [hotărât să spun în legătură cu el - ce și cum pot să fac, nu în ultimul rând. pretinzând că este soluția lui, chiar dacă aproximativă. Mai mult, subiectul intră în contact cu multe domenii ale științelor naturii și mi s-a părut accesibil spre popularizare. Având în vedere gândurile mele încă departe de a fi mature, dar conținând multe detalii demne de interes chiar și pentru persoanele care doresc să-și extindă educația, am încercat să enunț chestiunea într-o formă populară, fără să mă gândesc deloc la noutatea

științifică și chiar presupunând că cursul judecăților. exprimat de mine este disponibil pentru mulți oameni de știință, dar nu este exprimat de ei doar pentru că o serie de premise reale nu au, și poate exista în curând o concluzie reală.

Surpriza mea a fost foarte mare când, din scrisorile private de la colegii mei științifici străini și din recenzii tipărite ale revistelor engleze și americane, am aflat că articolul meu era citit cu interes în cercuri pentru care nu era deloc pregătit. Traducerea sa a apărut chiar și în „experanto” mondial. Toate acestea mă fac să cred că, pe lângă independență, există și actualitate în considerațiile mele, în ciuda abstractității, popularității prezentării și a incompletitătii evidente.

Reproducerea întregului articol fără a adăuga sau scădea nimic (în afară de modificări editoriale minore), în principal pentru că [4] multă lume mi-o cere și nu-i pot satisface, Acum că au trecut aproape trei ani de la tipărirea originală -

Aș vrea să fac o mulțime de completări la începutul lui (spre final nu pot să adaug multe), dar nu îndrăznesc să fac asta acum, ci amân până la ultimele capitole din „Gândurile mele prețuite”, pentru că intenționez să le dedic prezentării viziunii științifice asupra lumii – nu în general, și în orice caz fără critici la adresa existentei, ci doar cu dorința de a transmite ceea ce, de-a lungul anilor, eu însumi am încadrat într-o judecată calmă. „Gândurile mele prețuite” (până acum au apărut Í capitole, în trei ediții) au început în 1903, adică înainte de începerea războiului japonez și mai devreme de acele evenimente interne rusești care (în 1905) stricau echilibrul care exista cumva între noi, și izbucnind, au făcut pe foarte mulți oameni să aștepte măsuri și judecăți, numai tăioase și grăbite revoluționare (în sensul explicat la p. cartea a fost concepută tocmai în așteptarea a ceea ce se întâmplă și de dragul de a o considera din punctul de vedere „post-Pepov”. Întrucât astfel de judecăți sunt acum, în acest moment, vădit nepotrivite, am decis mai întâi să nu public ceea ce fusese deja publicat sub forma unei continuare a „Gândurilor prețuite”, apoi am încetat să scriu în sine, așteptând evenimente care ar trebui să conducă la o nouă poziție echilibrată a conștiinței noastre sociale. Apoi îmi propun să încep să termin cartea pe care am început-o, adică să-mi prezint părerile despre industria Rusiei, despre managementul acesteia și despre viziunea științifică asupra lumii, care, în înțelegerea mea extremă, poate satisface în aceeași măsură mulți ruși sensibili. cum o face pe mine.satisface in ultimii ani. Într-o epocă a ciocnirilor și a tot felul de grabă, este dificil chiar și pentru sine să raționeze calm și, prin urmare, este mai bine să aștepte. Și dacă nu trebuie să trăiesc pentru a vedea finalul rezonabil așteptat al evenimentelor care au loc în țara noastră, adică dacă viziunea mea asupra lumii moare odată cu mine, atunci nu vor fi probleme pentru nimeni. La urma urmei, gândurile, mai ales cele prețuite, sunt într-adevăr o materie liberă sau liberă, un nume nu poate fi eliminat așa

cum s-ar dori, dacă, ca și al meu, acele gânduri sunt inspirate nu de fenomene fragmentare sau de inspirație de moment, ci de totalitatea ceea ce este văzut, recunoscut și gândit. O mică parte din aceasta a scăpat chiar de la începutul articolului propus și, mărturisesc, sunt destul de mulțumit de acest lucru.

iulie 1905 D. Mendeleev

Această prefață a fost reprodusă în ed. 2 cărți de Mendeleev (1910) și în vol. II, p. 463-464. (pag. 470)

Până la p. 5. Aceeași idee ca la începutul ext. 2f, exprimată de Mendeleev în partea finală a „Gândurilor prețuite”, cunoscută sub numele de „Viziunea lumii” (septembrie 1905). Aici cu un link către articol,

alcatuit ext. 2f, se spune: „După părerea mea, linia științelor, care până acum abia a fost atinsă și, aparent, ar trebui să servească în continuare ca linie a cunoașterii științifice pentru o lungă perioadă de timp, linia dincolo de care începe domeniul neștiințific. , care trebuie să vină mereu în contact cu realitatea, să plece de la ea și să se întoarcă la ea, această linie se reduce (repet din nou - pentru a evita neînțelegerile - după părerea mea) la acceptarea trinității originare de a nu se îmbina, îmbinându-se cu fiecare. altele, eterne (în măsura în care ne este posibil să recunoaștem în realitate) și toate determinante: substanțe (sau materie), forță (sau energie) și spirit (sau psihoză). Recunoașterea fuziunii, originii și separării lor se află deja în afara domeniului științific, limitat de realitate sau realitate. Se afirmă doar că în tot ceea ce este real este necesar să recunoaștem fie substanța, fie forța, fie spiritul, fie, așa cum se întâmplă întotdeauna, combinația lor, deoarece nici substanța fără forță, nici forța (sau mișcarea) fără substanță nu sunt la fel de de neconceput în real. manifestări, nici un spirit fără carne și sânge, fără forțe și materie. Nu cred că voi dezvolta deloc acest subiect aici, chiar prefer să rămân neclar, dar consider că este necesar să-l exprim în „Gânduri prețuite”, deoarece. . . o mulțime de oameni cred - din ignoranță, desigur - că, ocupându-se de materie și de forțele inerente acesteia, oamenii de știință naturii nu recunosc spiritul, reduc totul la materie și forțe. (Col., vol. XXIV, p. 459-460). În acest sens, Mendeleev face o notă în care spune:

„Ideea prezentată aici (nici măcar nu mă gândesc la gradul de independență și chiar cred direct că este foarte răspândită în cercurile științifice) este exprimată mai clar în 1902 în articolul „O încercare de înțelegere chimică a lumii. eter”, publicată în autoeducația Vestnik”, dar recent publicată de mine ca broșură separată.

Aici Mendeleev este mai consistent decât în ext. 2f, explică, de fapt, din poziţia materialismului, principala întrebare a filosofiei:

spiritul nu poate exista fără materie şi mişcare; cu toate acestea, Mendeleev nu afirmă în mod explicit că materia nu poate exista fără spirit. Materia nu poate exista fără mișcare, la fel cum mișcarea fără materie este punctul său de vedere, iar această viziune este îndreptată, pe de o parte, împotriva idealiștilor (spiritualiști, ingineri de putere etc.) și, pe de altă parte, împotriva materialiștilor mecanici (care recunosc existenta materiei fara miscare) si materialisti vulgari (care reduc spiritualul, mentalul la materialul, fizicul). Mai jos, în comentariul la p. 37 al acestui add. (la p. 513 din volumul principal), această prevedere este analizată mai detaliat. {pag. 470).

La pagina 7. (Notă). Titlul complet al broșurii lui IA Yarkovskogo este „Densitatea eterului luminii și rezistența la mișcare pe care o oferă”. Autorul ia atomi eterice pentru particule absolut solide care nu posedă

elastic. Densitatea eterului în raport cu aerul a fost obţinută de autorul ordinului IO-14, spre deosebire de rezultatul obţinut de V. Thomson, care a dedus pentru acesta o valoare de ordinul 10-2&. (pag. 473).

În ceea ce privește lucrarea sa asupra gazelor rarefiate, realizată în 1874 cu M. L. Kirpichev, Mendeleev a scris în „Lista lucrărilor mele”: „Când lucrarea (cu Mihail Lvovich Kirpichev), cu repetări repetate, a arătat abateri evidente și neașteptate de la Boyle-Mariotov. lege în aer rarefiat, m-am îndrăznit să spun asta. Acest lucru a fost mai târziu justificat din diverse unghiuri (mai ales în 1894 Ramsay și Balg...); dar și până în ziua de azi s-a acordat puțină atenție acestui fapt semnificativ, ceea ce este păcat, este teoretic important. Consider această lucrare semnificativă” (Arhiva, vol. I, p. 60).

La moartea lui M. L. Kirpichev (1875), vezi vol. XV, p. 321. În „Lista lucrărilor mele” se spune: „Eu și toată lumea l-am iubit foarte mult pe Mihail Lvovich - a promis multe, a murit de consum. .” (Arhiva, vol. I, p. 62). (pag. 474).

Până la p. 9. Prin aceasta, Mendeleev rupe concesiile la viziunea agnostică a teoriei atomice, reprezentând doar o ipoteză de lucru introdusă de dragul comoditatii. (pag. 476)

Până la p. 23. Ideea existenței posibile a unui halogen? = 3 Mendeleev propus în ziua descoperirii legii periodice (17 februarie 1869). Acum, reprezentantul grupului de halogenuri din perioada I poate fi considerat H, care în același timp se aplică și metalelor alcaline. Prin urmare, locul H în sistemul periodic modern ar trebui reprezentat ca combinând două celule în același timp: deasupra Li și F. (P. 493)

Până la p. 25. Tabelul elementelor din ext. 3g diferă de tabelul din ed. 8 „Fundamentals of Chemistry” (vezi Anexa 8a la p. 368 în volumul principal) prin faptul că în

a) se omit formulele generalizate ale compuşilor cu O şi H, semnătură şi data şi

b) a adăugat o serie zero cu setarea elementului x în gr. 0 și cu adăugarea înainte de H în gr. Despre seria I a elementului y. În caz contrar, ambele tabele sunt identice. (pag. 497)

Până la p. 27. Această propoziție este absolut corectă atunci când este aplicată elementelor chimice, așa cum a arătat Mendeleev în toate lucrările sale (vezi, de exemplu, Art. 10 și Ap. 3b, unde apar formulări similare). Dar nu a rezultat din aceasta, așa cum este clar acum, că presupusul eter mondial, fiind elementar în sens fizic, ar trebui să se supună și legii periodice a elementelor chimice, așa cum s-a spus mai sus, în comentariul general de la ext. 3g. (pag. 500).

La p. 37. În ceea ce privește călătoria sa la Paris (în primăvara anului 1902), Mendeleev a făcut următoarea înscriere în caietul său: „16/29 aprilie Mar {porecla}.,

La ora 3 la Becquerel (Jard(in) des Plantes) cu M-r et M-me Curie. Tot ce este posibil, am văzut radioactiv. Ce contribuie la deversare? ZnS strălucește din soluție. Charging pass” (citat în Materiale on the History of Domestic Chemistry, 1950, pp. 108-109). Urmează o altă intrare:

„1) Substanța și formele ei

2) Forțele și {formele} lor

3) Spiritul și formele sale.

Primul este imposibil fără al doilea și invers, al treilea fără primul {th} și al doilea {th}, dar trebuie să ne dăm seama dacă există un spirit în materie și forțe? Substanţe radioactive^ Spiritualism? Ce este individualizarea, asocierea, eternitatea comună sau individuală??? Paris. aprilie 1902” (ibid., p. 109). Se poate observa din aceste înregistrări că Mendeleev a întreprins și studiul fenomenelor radioactive cu scopul de a-i împiedica pe inginerii puterii (cei care s-au gândit la mișcare fără materie, adică pe 2 fără 1) și pe spiritiști (cei care s-au gândit la spirit fără materie, adică ɵ 3 fără 1) să folosească fenomene fizice noi, încă puțin studiate, pentru o fundamentare imaginară a conceptelor lor idealiste. (pag. 513)

La ext. 4g. Până la p. 92. Imediat înaintea acestui pasaj din Fundamentals of Chemistry (ed. 8, pp. 91-92) era următorul text:

[91] „Revenind la alți constituenți ai aerului (cu excepția N_2, O_2, H_2O^ și CO_2), trebuie să menționăm mai întâi conținutul de Argon Ar din acesta (uneori pur și simplu A), a cărui descoperire (1894) de către Rayleigh și Ramsay a fost deja spus - deja mai sus. Când Rayleigh a descoperit că azotul rămas din aer după îndepărtarea O_2, H_2O și CO_2 este mai greu (cu 1/200) decât azotul preparat din toți compușii săi (oxigen, hidrogen, metal și carbon), a devenit incontestabil că în azotul din aer conține un amestec de gaz mai greu decât azotul. Pentru a-l obține separat, a fost necesar să se transforme azotul în oricare dintre diferiții săi compuși, deoarece amestecul, evident, nu intră în astfel de compuși precum formele de azot. Cele două metode utilizate pentru aceasta sunt oxidarea azotului și absorbția acestuia de către magneziul metalic.

Deja Cavendish (1786) a observat că azotul din aer în condiții adecvate, în special în prezența alcaline, sub acțiunea descărcărilor electrice și în explozia gazului detonant, poate fi transformat în acid azotic dacă o cantitate suficientă de oxigen (și umiditate) se adaugă în aer, ionul în curând a observat deja că o parte din azot nu se transformă în acid azotic. În această parte, Cavendish avea, fără îndoială, argonul și sateliții săi la îndemână, dar micimea restului a fost probabil motivul pentru care nu a investigat mai aproape gazul rămas. Transformat în acid azotic, adică oxidat, azotul este îndepărtat cu ușurință [92] (cu ajutorul alcalii, care dă o sare a acidului azotic) și, dacă a fost luat un exces de oxigen, acesta (prin trecere) prin cupru încălzit)

De asemenea, este ușor de îndepărtat, dar totuși această metodă este complicată și, prin urmare, a fost înlocuită cu absorbția azotului cu ajutorul magneziului metalic fin divizat [164], care, atunci când este încălzit, transformă azotul în magneziu azotat solid nevolatil N_2Mg_2. fără a absorbi argonul [165]. Reziduul neabsorbit de magneziu se dovedește a fi un gaz cu o densitate de aproximativ 20 în raport cu hidrogenul, în timp ce azotul este de aproximativ 14, iar oxigenul este de aproximativ 16. Același reziduu de gaz care nu este absorbit de nicio soluție convențională de reactivi (alcali, acizi, săruri) sau cuprul, magneziul, litiul și alte metale fierbinți, se obține din aerul fiert (care era în soluție) din apa obișnuită și de mare și din apa multor izvoare minerale (în Pirinei, în gheizerele Islandei, în Germania etc.), și aici există chiar și un astfel de reziduu mai mult decât în aerul obișnuit, pentru care de la 1000 se obțin aproximativ 7 litri de reziduu. Acest reziduu, atunci când este răcit cu aer lichid, evaporându-se sub presiune redusă (adică, la o temperatură de aproximativ -200°), se transformă complet într-un lichid (o parte cristalizează, în special la temperatura hidrogenului lichid). Dacă acest lichid este evaporat sub presiune obișnuită (760 mm), atunci o parte din el se evaporă mai devreme -186°; această parte conține heliu și neon, care sunt discutate mai jos, iar o parte rămâne lichidă la temperaturi mult mai mari de - 186 ° (acestea sunt cripton și xenon, vezi mai jos), dar masa principală este distilată exact în jurul acestei temperaturi. O parte din gazul rezidual, care fierbe de la -185° la -187° (la o presiune de 760 mm), este argon real, care conține

aproximativ 0,7% din volum în aer (și sateliții săi - heliu, neon, kripton și xenon - toți împreună , conform datelor disponibile, mai puțin de 0,2%). La o temperatură de aproximativ -190°, argonul se solidifică cu ușurință într-o masă solidă, incoloră ca gheața. În stare gazoasă, argonul este de 19,8 ori mai greu decât hidrogenul, în timp ce în formă lichidă (la -186°) este de 1,5 ori mai greu decât apa. (pag. 517)

Până la p. 493. Imediat înaintea acestui loc de completări în Fundamentals of Chemistry (ed. 8, pp. 492-493) se afla următorul text referitor la pasajul de mai sus din aceeași carte:

[492] „[164] Pentru a explica de ce azotul aerului este mai greu decât azotul obținut din compușii săi, Rayleigh și Ramsay, chiar înainte de izolarea argonului, au făcut multe experimente instructive, care au arătat că amestecul dorit este mai greu. decât azotul și diferă clar de acesta. Deci, de exemplu, au separat aerul prin difuzie (printr-un tub de argilă poros) într-o parte mai ușoară (difuzătoare) și un reziduu mai greu și din amândoi au obținut azot (prin absorbția de O2 cu cupru), (^ se părea că azotul difuz a fost în mod clar mai ușor cel care a rămas, adică s-a acumulat un amestec greu în el.

Este foarte important de menționat că Rayleigh și Ramsay au obținut argon în acest fel nu numai din azotul aerului, ci și din azotul obținut din compușii săi, deși în primul caz s-a obținut mai mult de 1 volum de argon din 100 de volume de azot (și sateliții săi, vezi mai jos) , iar în al doilea doar aproximativ 0,1 volum. Autorii explică apariția argonului în acest din urmă caz prin faptul că gazul a fost colectat deasupra apei, iar argonul dizolvat în ea ar putea fi eliberat din acesta. Până acum acest lucru nu a fost clarificat și întrebarea este încă deschisă.

[165] Prof. AP Lidov (1902) a arătat că absorbția azotului de către magneziu este atât de completă încât poate fi folosită pentru a determina cantitatea de azot în greutate.

Reziduul după absorbția azotului de către magneziu a fost considerat inițial (1894-1895) a fi argon pur, dar apoi, mai ales datorită cercetărilor lui Ramsay și Travers, s-a dovedit a fi un amestec de cel puțin 5 gaze: heliu, neon, argon, krypton și xenon.

Deoarece argonul nu a putut fi convertit în niciun compus, purificarea ulterioară este încă imposibilă. Cu toate acestea, credința în omogenitatea unei substanțe se obține: prin constanța punctelor de fierbere și îngheț, autosuficiența spectrului și, de asemenea, prin faptul că difuzia prin partiții poroase dă părți de aceeași densitate.

Temperatura critică a argonului este de aproximativ -117°, iar presiunea critică este de aproximativ 53 de atmosfere.

. . . Pentru a caracteriza și a determina independența argonului și a sateliților săi (heliu, neon, kripton și xenon), compoziția spectrului luminos dat de gaz este foarte importantă [493] atunci când în el are loc o descărcare (între două fire de platină, ca un tub Geissler sau Plücker) de electricitate semnificativ intensă (vezi cap. 13). Spectrele argonului și ale sateliților săi (precum și ale altor gaze) se modifică în funcție de intensitatea electricității și de elasticitatea gazului în care are loc descărcarea. Liniile caracteristice pentru argon (Crooks, Dorn și altele) sunt două linii roșii cu lungimi de undă de 707 și 696 de milionimi de milimetru (mii de micron).

Vertlo în 1895 a primit argon de la Ramsay, l-a introdus, împreună cu benzen C6H6, în dispozitiv, unde l-a supus unei „descărcări liniștite" și a observat că argonul a fost absorbit și, îmbinându-se, dă o substanță asemănătoare cu cea pe care o avea el. primite anterior în aceleaşi condiţii cu azotul. Nu se știe dacă argonul era pur. Și încă nu există explicații.

De asemenea, observăm că la 200°, și mai ales la temperaturi mai ridicate, heliul s-a dovedit capabil să pătrundă prin porțelan, sticlă, platină și cuarț topit (Jaquerod și colab., ca o tranziție către eterul (lumino) universal. La 800°C). ° și mai sus, cuarțul este, de asemenea, permeabil la hidrogen, oxigen și alte substanțe." (p. 520)

La ext. 5g. Până la p. 732. Aceasta este una dintre cele mai remarcabile predicții ale lui Mendeleev, a cărei semnificație și semnificație au devenit clare abia în ultimele două decenii în legătură cu studiile privind transformările nucleare ale uraniului ca fiind cel mai greu dintre toate elementele cunoscute înainte de 1940. Recomandarea lui Mendeleev care urmează acest pasaj este pentru a studia cu atenție uraniul – poate fi considerat acum ca un testament al marelui chimist, adresat generațiilor mai tinere de oameni de știință. (pag. 523)

La completările H

ext. Ih este o dezvoltare a ideilor prezentate de Mendeleev în lucrările anterioare: în „Chimie organică" (1861-1863) (vezi add. 6k), în art. 6 și 7 (1870-1871), în ed. 1 din Fundamentals of Chemistry și în edițiile lor ulterioare, în special în comunicarea din 1882 „Despre aplicabilitatea celei de-a treia legi a lui Newton la explicația mecanică a substituțiilor chimice" (pentru un rezumat, vezi add. 2i), precum și în comunicare din 1886 (Art. 12). În art. 7, la p. 169-170 în volumul principal, precum și în ed. 2 din Fundamentele chimiei (p. 921), alături de legile (sau principiile) periodicității și limitei, se numește legea (sau principiul) substituțiilor.

În ext. Ih ideea principală este următoarea: 1) interacţiunea chimică a atomilor este considerată prin analogie cu interacţiunea mecanică a macrocorpilor; 2) atomii dintr-o moleculă sunt considerați ca se mișcă ca planetele în jurul soarelui și nu la fel de strâns, ca și cum ar fi puse pe tije rigide fixe, adică sunt considerați dinamic, dar nu static.

În plus, în ext. se încearcă să se considere din punctul de vedere al celei de-a treia legi a mecanicii newtoniene ambele proprietăți de bază ale elementelor (greutatea atomică și atomicitatea), a căror relație reciprocă s-a exprimat în secolul al XIX-lea. esenţa legii periodice. Prin urmare, ar fi greșit să considerăm această lucrare ca fiind legată doar de domeniul chimiei organice.

În volumul 1015 este inclus și un pliant cu un anunț de lecturi la Instituția Regală (Royal Institution of Great Britain. Probable Arrangements for the Friday Evening Meetings after Easter, 5 aprilie 1889). În „Lista lucrărilor mele” este scris despre el: „163a. Anunțul lecturilor la Instituția Regală în 1889, unde a mea este programată pentru 31 mai A.D. Cu.". (Arhiva, vol. I, p. 78). Prefață de adăugat. Ih, precum și la art. 13, vezi ext. 2i. (pag. 529)

La p. 17. Autorul a exprimat această idee de mișcare generală în prelegerile sale din 1871 (vezi add. 3p) și în Fundamentals of Chemistry (vezi add. 5h, p. 600 în volumul principal).

Analogia dintre lumea atomilor și lumea corpurilor cerești a fost desenată în mod repetat de autor (vezi, de exemplu, add. 4h, p. 591 în volumul principal și add. 5h, ibid., p. 597). (pag. 530)

Până la p. 22. Aici este subliniată ideea principală a legii periodice. (pag. 535)

La p. 23. Aici se dezvăluie din nou legătura întrebării enunţate cu legea periodică. Acești patru compuși cu hidrogen au fost la un moment dat punctul de plecare în prezentarea părții 1 din Fundamentals of Chemistry (ed. 1). (Vezi add. la si 2o). (pag. 537)

Până la p. 36. Din aceste cuvinte reiese clar că Mendeleev nu s-a pronunțat împotriva teoriei structurale în general, așa cum i se atribuie uneori în literatura noastră, ci împotriva acelor limitări (imobilitatea absolută a atomilor fixați prin legături rigide, constanta atomicitatea elementelor etc.), care au fost aduse în această teorie de chimiștii „structuraliști” gânditori metafizic. Absența diferențelor dintre Mendeleev și Butlerov în înțelegerea însăși esenței teoriei structurii chimice, fără aceste limitări, este evidentă din scrisoarea lui Mendeleev către Erlenmeyer din 1871 și din prelegerile lui Mendeleev despre chimia organică din 1868 (vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 705-707, 711-712); vezi si ext. 2p. (pag. 552)

La p. 37. Aici se subliniază din nou legătura acestei lucrări cu principalele prevederi ale teoriei lui Mendeleev a legii periodice; aceste gânduri sunt dezvoltate mai detaliat în a doua lectură de la Londra (vezi articolul 13). (pag. 553)

La ext. 2b. Aceasta este ext. este în esență o introducere generală la art. 14 și adăugați. Id și 2d scrise pentru același vocabular. Este de natură generalizatoare, filozofică într-o măsură și mai mare decât art. 13 și ext. Ih. Are în mod clar o viziune materialistă asupra materiei și a tipurilor sale, a elementelor chimice. (pag. 555)

Până la p. 152. Doctrina idealistă dinamică numită „viziune energetică asupra lumii” s-a răspândit încă din anii 90 ai secolului al XIX-lea, fiind una dintre manifestările crizei din fizică. Mendeleev critică această doctrină într-un număr de lucrări (vezi add. 5h, p. 603 în volumul principal). (pag. 556)

La p. 156. Pentru înlocuirea cuvântului „Atom” cu cuvântul „Individ”, vezi Fundamentele Chimiei (add. 5h, p. 598 în volumul principal și în Art. 13, ibid., p. 215) . (pag. 568)

La p. 158. (Notă). Mendeleev, se pare, are în vedere așa-numita teorie nodală a compușilor chimici, pe care a dezvoltat-o.

M. N. Cald. În această teorie, conceptul de „eter” ocupă un loc mare. Potrivit lui Teplov, interacțiunea particulelor se realizează prin intermediul eterului care le separă. Proprietățile electrice ale elementelor sunt explicate prin presupunerea materiei primordiale (substanță unică), din care sunt formate toate elementele. Distribuția particulelor din această materie primară în atomii elementelor se realizează datorită influenței eterului. La sfârșitul anilor '70, Teplov a publicat o parte din lucrarea sa, în special, sub forma unui apendice la vol. 7 ZhRFHO pentru 1879, sub titlul „Gânduri privind structura moleculei și afinitatea chimică”; Mai târziu, continuând să-și dezvolte teoria, a publicat următoarele lucrări în aceeași revistă: „On the question of the spatial arrangement of elements” (ZhRFKhO, vol. XX, 1888, numărul 4, parte chimică, sep. 1, Anexă). , p. 1-16; numărul 5, parțial chimic, secțiunea 2, Anexă, pp. 17-29), „Cu privire la problema soluțiilor de acid sulfuric” (ZhRFKhO, vol. XX, numărul 7, parțial chimic, secțiunea 1, p. 585 și numărul 8, parte a chimiei, secțiunea 2, Supliment, p. 1–12), „Hidrocarburi CnH2n_j_2 din punctul de vedere al teoriei nodale a compușilor chimici” (Comunicare la o ședință a departamentului de chimie RFHO 1 Decembrie 1888).

În anii 90 M. N. Teplov a continuat să publice articole și rapoarte despre aplicarea „teoriei sale nodale” la diverși compuși chimici din ZhRFKhO. În lucrarea „Ceva despre benzină, toluen și antracen” (Sankt Petersburg, 1893), el a subliniat că doar doi dintre chimiști au răspuns teoriei sale: L. N. Shishkov și D. I. Mendeleev. Acesta din

urmă, potrivit lui Teplov (vezi p. 43 a lucrării citate mai sus), a spus: „Da, există așa ceva în teoria nodale”. „Dar asta a fost cu mult timp în urmă”, adaugă autorul, „ceea ce cred ei acum, nu știu.” (pag. 673)

To p. 159 Ceroten (tipărit în Dicționarul „cerotent”) = $C_{27}H_{54}$ (vezi același Dicționar, vol. XXXVIII, 1903, p. 111). (pag. 576)

La ext. 3h. Până la p. VI. Referitor la presupusa încoronare, vezi ext. 3g, pp. 496-498 în volumul principal. (pag. 586)

La ext. 4h. la p.

a) abilitatea de a „determina locul a ceea ce este studiat în sistemul cunoscut”, după care s-a ghidat Mendeleev în predicțiile sale despre elementele încă nedescoperite și în rafinarea proprietăților elementelor cunoscute în conformitate cu locul lor în sistemul periodic ;

b) recunoașterea conceptului de elemente în chimie ca primar, aproape nesupus analizei ulterioare, explică parțial atitudinea autorului față de astfel de descoperiri în fizică la sfârșitul secolului al XIX-lea ca electronul și radioactivitatea;

c) propoziţia că adevărul este înţeles prin adevăr, Mendeleev aplicată chiar mai devreme - la istoria aprobării legii periodice în ştiinţă (vezi add. 41, p. 232). (pag. 589)

A Cuvintele finale ale acestui paragraf sunt îndreptate cel mai evident împotriva afirmațiilor agnostice despre limitele imaginare ale cunoașterii. În paragraful următor, care începe cu cuvintele: „Studiul științific al subiectului are două . . . scopuri” rezumă, în special, ceea ce a dat legea periodică în domeniul previziunii științifice. Foarte importantă este aprecierea înaltă dată de Mendeleev previziunii teoretice, predicției și plasării acesteia nu mai jos, ci mai sus („are cea mai mare valoare”) în comparație cu stabilirea experimentală a unor fapte noi, cu o descoperire pur empirică a unor fenomene noi. (pag. 590)

Adăugiri I

La ext. li. Aceste rezumate ar putea fi plasate imediat după fiecare articol principal sau apendice la care se referă. Totuși, din punct de vedere editorial, s-a dovedit a fi mai oportun să le concentrăm la sfârșitul anexelor sub forma unei secțiuni speciale, legându-le cu acele rezumate pentru care Mendeleev nu are o expunere completă a lucrărilor sale. , sau această expunere completă nu este dată în volumul principal, așa cum este cazul, în cazul raportării complexității particulei de carbon și a capacității termice.

În procesul-verbal al ședinței RCS din 6 noiembrie 1868, există un important indiciu că Societatea „hotărăște, pentru a evita întârzierile în tipărirea proceselor-verbale, ca membrii care întocmesc rapoarte să depună scurte extrase pentru proces-verbal” (WRCW, vol. I, numărul 1, 1869, pagina 5). Din această decizie rezultă că rezumatele mesajelor lui Mendeleev făcute la ședințele RCS (mai târziu RCS) au fost scrise chiar de autor, adică sunt rezumate. (pag. 605)

La rezumatul din 6 martie 1869 Dintre istoricii chimiei s-a exprimat opinia că acesta nu este un mesaj despre art. 2, dar despre art. 1. O asemenea opinie este infirmată de însuși autor în Fundamentele chimiei (Art. 15, p. 313 în volumul principal), de la care editorii au preluat titlul acestui rezumat (P. 605)

La un rezumat din 23 august 1869. Ulterior, acest rezumat a fost publicat în vol. I din Proceedings of the 2nd Congress of Naturalists (1870) cu mici modificări editoriale care au afectat numerotarea paragrafelor: numărul de ordine de la primul paragraf era eliminat, iar primul a devenit al doilea paragraf, punctul trei al doilea și așa mai departe, astfel încât numărul total de renumerotate

punctele au fost reduse la zece. O schiță a acestui rezumat a fost descoperită recent în arhiva lui Mendeleev (vezi Arhiva științifică, vol. I, pp. 74, 867). În proiect se exprimă intenția: „Se distinge seria(ele) Na-Cl; Ag-J”. În rezumatul publicat, este dată o singură serie Ag-J. Celelalte materiale schițe ale lui Mendeleev referitoare la același mesaj (Art. 3) reflectă comparația indicată a celor două serii (vezi f. 7 la p. 37 în volumul principal), și aici este clar că locul dintre Cd și Sn, pe care a fost pus primul uraniu, este acum lăsat gol (sub Al există o liniuță în seria Ag-J). Această liniuță este absentă în rezumatul tipărit, unde Cd și Sn sunt strâns adiacente unul celuilalt. Este posibil ca acest lucru să se fi întâmplat din motive pur tehnice: Mendeleev a putut pune mai întâi o linie verticală în locul uraniului lipsă, așa cum a făcut în celălalt proiect al său, compilat încă din iunie 1869 (vezi f. 8 la p. 45 în volumul principal), dar apoi această linie de la indicarea unui decalaj într-un rând de elemente s-a transformat într-o linie de despărțire obișnuită și a fost trasată între toate celelalte elemente ale acestui rând. (pag. 605)

La rezumatul din 2 octombrie 1869. Cf. cu un rezumat mai detaliat de W. Richter în Berichte (Arhiva științifică, vol. I, pp. 88-90). (pag. 606)

La ext. 2i. La un rezumat din 6 noiembrie 1869. Această comunicare a fost rezumată în detaliu de W. Richter în Berichte (vol. II, p. 662). Materiale suplimentare la acest rezumat vezi în ext. 1t. (pag. 609)

La rezumatul din 5 martie 1870 Două versiuni pregătitoare ale acestui rezumat au fost găsite în arhiva lui Mendeleev (Arhiva științifică, vol. I, pp. 645-648). Raportul despre compușii amoniacului metalic este

legat de planuri ulterioare de studiere a acestora, precum și a compușilor cu apă de cristalizare (vezi ibid., pp. 649-650). Materialele tuturor acestor studii Mendeleev au început să se combine și să se generalizeze în articolul „Despre unii așa-numiți compuși moleculari” (vezi add. 21). Raportul pronunțat la ședința RCS din 5 martie 1870 a fost revizuit de W. Richter în Berichte (vol. III, 1870, pp. 422-423). (Vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 651-652). (pag. 610)

La un rezumat din 21 august 1871. Scopul principal al acestei lucrări este de a lua în considerare volumele specifice de compuși cloruri în conformitate cu aranjarea elementelor în sistemul periodic. În vara lui 1871, Mendeleev a făcut numeroase studii în această direcție; notele care au supraviețuit sunt publicate în Arhiva Științifică, vol. I, pp. 545-556, 579-585, 619. După cum arată proiectul de note ale lui Mendeleev, această lucrare este direct adiacentă studiului său asupra peroxizilor (articolul 8).

După acest rezumat, în același volum al LCSO în care este plasat, la pagina 248, este tipărit:

„H. P. Nechaev a propus, sub forma unui adaos la mesajul lui D. I. Mendeleev, o expresie generală pentru anumite volume.

Raportul despre volumele specifice de compuși cloruri a fost rezumat de W. Richter în Berichte (Vol. IV, 1871, p. 931), iar Richter a tradus pur și simplu textul rezumatului publicat în Rusia în germană (vezi Arhiva Științifică, Vol. I, p. 558). (pag. 611)

La rezumatul din 24 august 1871 (Comunicarea 1). Scopul principal al acestei lucrări este de a arăta că compușii oxizilor și sărurilor cu apa de cristalizare și hidratare se supun legii periodice (vezi notele lui Mendeleev în Arhiva Științifică, vol. I, pp. 285-296).

În urma rezumatului raportului despre apa de cristalizare, același protocol spune:

Acest mesaj a fost primit cu simpatie generală de către domnii. membrii secției. În același timp, a provocat o lungă dezbatere.

N. A. Bunge a observat că într-una din tezele tezei sale de master s-a afirmat că în săruri suma cotelor apei de cristalizare depinde de numărul de atomi care alcătuiesc sărurile.

N. N. Beketov a exprimat ideea: nu este teoria raportată de D. I. Mendeleev o dezvoltare ulterioară a teoriei atomicității și a explicat acest lucru cu câteva fapte. D. I. Mendeleev a răspuns că următoarele vorbește împotriva acestui lucru: conceptul de reziduu de apă, care stă la baza considerațiilor sale, a fost dat și aplicat de el mult mai devreme decât apariția doctrinei atomicității.

Pe 'F. 19 prezintă unul dintre calculele brute, al cărui scop a fost să arate că apa de hidratare se adaugă la oxizi într-o cantitate corespunzătoare poziției elementului în sistemul periodic. Apa de cristalizare, potrivit lui Mendeleev, nu diferă brusc de apa hidratată.

Ambele rapoarte (despre apa de cristalizare și izomorfismul compușilor fluor observat de Marignac) au fost extrase de W. Richter în Berichte, vol. IV, 1871, pp. 931, 933 (vezi Arhiva științifică, vol. I, pp. 298-). 299). (pag. 611)

La rezumatul din 24 august 1871 (Report 2). Principalul lucru în mesaj este să luăm în considerare unele manifestări complexe ale izomorfismului din punctul de vedere al legii periodice, i.e. raportul elementelor dispuse conform acestei legi. În LRHO, vol. III, nr. 7, p. 249, publicată în legătură cu raportul lui Beketov:

„Eu. N. Beketov a raportat câteva fapte despre funcțiile clorului și fluorului, care sunt în conflict cu atomicitatea acceptată pentru

-aceste elemente; de altfel, el a spus că doi atomi de clor ar putea fi legați reciproc și au încă un caracter diatomic. Ca dovadă în acest sens, el a arătat o serie de compuși de clorură dublă de titan și staniu.

După aceea, a vorbit Mendeleev, apoi V. V. Markovnikov, al cărui mesaj este tipărit la pagina 250 a aceluiași jurnal:

"ÎN. V. Markovnikov, pe lângă ceea ce a fost exprimat de N. N. Beketov, a subliniat faptele care vorbesc în favoarea faptului că ponderea fluorului ar trebui să fie dublată și în această formă ar trebui considerată un analog al oxigenului; deși compușii indicați de V. V. Markovnikov nu contrazic acest punct de vedere, ei, de asemenea, „nu sunt de acord cu densitatea vaporilor unor compuși cu fluor”. \Pg. 612)

La un rezumat din 12 noiembrie 1881. Principalul lucru în această comunicare este să arătăm că descoperirea așa-numitului acid persulfuric (adică peroxidul de sulf) nu contrazice legea periodică, ci, dimpotrivă, este în concordanță cu aceasta.

Wertlot a descoperit peroxidul de sulf în 1878 și l-a numit acid persulfurique.

Rezumatul dezvoltă prevederi referitoare la conceptul de peroxid în „Legătura sa cu legea periodică, prezentată în art. 8. Vezi și Fundamentals of Chemistry, ed. 4, 1882, p. 918-919. Pentru un răspuns la acest rezumat, vezi Cbemisches-Zentralblatt, No. 10, 1882, p. 145. (P. 612)

Adăugiri J

La ext. lj. Întrucât în volumul principal sunt plasate numai liste și tabele de -elemente și compușii acestora, în comentarii suplimentare la acestea, editorii au considerat necesar să citeze câteva fragmente din textul disertației lui Mendeleev despre izomorfism. Aceste fragmente dau o idee ó5 a orientării generale a întregii disertații și clarifică semnificația listelor și tabelelor individuale plasate în volumul principal. În plus, un plus general la tot acest material este ext. 1 la.

Disertația sub titlul inițial „Izomorfismul în legătură cu relațiile formei cristaline cu compoziția” a fost publicată în Jurnalul de minerit pentru 1855, în Nr. 8 (p. 229-400) și Nr. 9 (p. 405-467) . Nota de la titlu spune: „Articol al profesorului superior al Gimnaziului Simferopol, Dmitri Mendeleev”. Datele apariţiei revistei pot fi determinate de vizele cenzorului: nr. 8 - 21 decembrie 1855, nr. 9 - 1 februarie 1856.

În același timp, o ediție separată a disertației era în curs de pregătire pentru publicare. În comparație cu articolul de jurnal, în titlu se adaugă cuvântul „alții”: „Izomorfismul în legătură cu alte relații ale cristalinului.

forme la compoziție” (acest nume este adoptat în volumul principal) și întreaga lucrare a fost împărțită în șase secțiuni.

O ediție separată a disertației a fost avizată de cenzor la 28 ianuarie 1856, iar pe copia personală a lui Mendeleev scrie: „Primit la 30 martie 1856”.

Câteva informații despre această disertație și istoria scrierii ei sunt conținute în cartea lui M. N. Mladentsev și V. E. Tishchenko „Dmitri Ivanovich7 Mendeleev. Viața și opera sa”, vol. I, 1938.

Lucrarea începe cu următoarea introducere (§ 1):

[229] „Legile mineralogiei, ca și cele ale altor științe ale naturii, aparțin a trei categorii care determină obiectele lumii vizibile: formă, conținut și proprietăți. Legile formelor sunt supuse cristalografiei; legile proprietăților și conținutului sunt guvernate de legile fizicii și chimiei. Deși fiecare dintre aceste științe a realizat mult în raport cu regnul fosil, totuși, nu există nicio îndoială că numai o fuziune a concluziilor din toate cele trei științe poate oferi o concepție cu adevărat clară asupra esenței întregului regat, precum și ca a grupurilor individuale şi a indivizibililor înşişi. Legile care leagă forma și conținutul, adică forma cristalină și compoziția chimică, au cele mai abundente consecințe pentru știință. Cauza care face ca corpurile să capete o anumită formă geometrică ne este necunoscută și este greu de înțeles, de aceea trebuie să căutăm mijloace de armonizare a compoziției și formei în funcție de fenomenele exterioare accesibile nouă. Este foarte ușor să ne punem de acord

asupra formei și compoziției dacă am cunoaște legile structurii interne a corpurilor. De aceea vedem că corelațiile dintre conținut și formă au dat naștere în orice moment la o concluzie despre structura internă a corpurilor.

Mai mult, insistând asupra cazului unității formelor cu o diferență de compoziție chimică, Mendeleev încearcă să definească mai precis conceptul de asemănarea formelor:

[256] „După sensul definiției unor astfel de forme, ele pot fi numite: asemănător, identic, identic, asemănător. Toate aceste nume înseamnă același concept, deoarece este imposibil să se pună limite stricte asemănării formelor și izomorfismului a două corpuri. Aici, ca și în alte părți în studiul fenomenelor naturale, există* multe tranziții între negația și afirmarea unui atribut, ale căror limite sunt adesea arbitrare și artificiale. Doar adevăratele talente, care posedă tactul istoriei naturale, sunt capabile să tragă și aici linia supremă, gândindu-se la general, de preferință peste particular, înainte de semnul unul cunoscut. La subiectul deservit, talentul adevărat a fost arătat de: Mitscherlich, Berzelius, Kopp, Gerard.

Mai târziu, mai ales la sfârșitul anilor 1960, ideea absenței granițelor ascuțite în natură și-a găsit reflectarea directă în atitudinea critică a lui Mendeleev față de împărțirea ascuțită a elementelor în metale și nemetale (metal).

loide) sau în „grupe naturale” izolate unele de altele (vezi art. 2 ή 7).

Menționând în continuare că atunci când se formează un amestec izomorf de două săruri, se obțin cristale sub formă de sare care predomină în numărul de acțiuni, Mendeleev scrie în § 20:

[265] „Această subordonare a unei forme față de alta pare a fi o lege universală a naturii, care se manifestă atunci când se pun împreună două corpuri strâns asemănătoare între ele, adică soiuri sau rase ale aceleiași specii. Atunci „ar fi necesar (după cum pare a priori) să se obțină o formă de mijloc cu o probabilitate mai mare decât cu o combinație de tipuri diferite, dar în realitate una sau alta dintre formele combinate este întotdeauna reținută în acest caz. Deci, descendenții de la un mascul și o femelă sunt fie un mascul, fie o femelă; de la [266] iapa arabă și călugărul englez provine rasa uneia sau alteia țări; un șoarece alb cu un șoarece gri obișnuit nu va da niciodată, conform observației lui Coladon, un șoarece cu pielea pestriță, dar întotdeauna fie cu alb pur. loya sau cu ordinare; o ramură a unui măr nobil în sălbăticie fie nu este acceptată, fie dă un măr bun, și nu ceva între un măr sălbatic și un măr bun, etc. Exemplele de forme extreme și absența celor intermediare, poate, vor explica un mult mai târziu, mai ales în ceea ce privește diferența dintre specii din varietăți de minerale.

Mai târziu, Mendeleev a dezvoltat această idee în dezvoltarea legii periodice; între două elemente adiacente în sistemul periodic, el a subliniat în special absența unei tranziții treptate, în urma căreia există întotdeauna un salt clar pronunțat între ele. Dar, în același timp, trecerea de la un opus la altul, de exemplu, de la proprietățile metalice la proprietățile nemetalice ("metaloide"), are loc treptat printr-o creștere succesivă a unora și o slăbire la fel de consistentă a altora atât în cadrul grup și în cadrul seriei (vezi art. 6, 14, 15 etc.).

Astfel, aici nu există nicio contradicție între afirmațiile despre absența muchiilor ascuțite în natură și despre subordonarea unei forme la alta fără formarea de forme intermediare, adică tranzitorii, între două extreme combinate între ele. {pag. 616)

Până la p. 271. Imediat înaintea acestei liste din § 23, Mendeleev indică:

[271] „Compușii izomorfi care apar separat (mai degrabă decât amestecuri sau combinații de izomorfi între ei...) pot fi studiați mult mai ușor și, prin urmare, sunt mai cunoscuți. Consider că nu este de prisos să dau o listă de izomorfi clasici, atât artificiali, cât și găsiți în natură.

Urmează o listă de izomorfi, plasată la pp. 616-620 în volumul principal, pentru care editorii au luat drept titlu ultimele cuvinte ¿începând cu cuvântul „listă”) din fraza de mai sus.

O analiză a împărțirii elementelor în grupe în funcție de izomorfismul lor, precum și a grupării corpurilor izomorfe în funcție de tipul de sisteme cristaline, a avut o mare importanță în pregătirea descoperirii legii periodice: în majoritatea cazurilor, ca și în în cazul sistemului Graham (vezi p. 620 în volumul principal), acestea erau doar acele grupuri foarte naturale de elemente care în 1868-1869. Mendeleev a început să se compare între ele, mai întâi în funcție de valoarea atomicității lor și începând cu 17 februarie 1869, în funcție de valoarea greutăților atomice: membrii adiacenți ai grupurilor comparate în perechi (vezi art. 1, f. 1, art. .2 etc.). (pag. 616)

La p. 276. Imediat după lista de izomorfe de mai sus: urmează § 24, care formulează concluziile care decurg din analiza acestei liste:

[276] „Aceste concluzii sunt:

1) Identitatea absolută a formelor există numai pentru corpurile unui sistem regulat.

[277] 2) Compușii izomorfi ai altor sisteme prezintă întotdeauna o oarecare diferență în unghiuri și axe, dar fiecare grup de compuși

izomorfi are propria piramidă sau propriul romboedru și modificările sale sunt nesemnificative (Tabelul II).

3) Toate cazurile de izomorfism prezentate mai sus reprezintă o asemănare perfectă a compoziției atomice.

4) Toate pot fi explicate din izomorfismul părților lor constitutive.

5) Deoarece chiar și multe izomorfe reprezintă un dimorfism (izodimorfism, exemplele Ir și P1, nr. 5 și 24, 11 și 25, 21 și 28, 20 și 27), chiar și un trimorfism (exemplele Ñis + 7H, nr. 13, 33). și 37), nu este de mirare că unele corpuri simple din unii compuși nu dau forme identice, formându-le în altele, de exemplu, în nr. 3, 9, 21, 28 și în multe alte cazuri; potasiul K este izomorf cu sodiul Ña, în timp ce la nr.32 și 31 ambele aceste substanțe dau acelorași compuși forme diferite (heteromorfe); aceeași distincție există între K și Űg, Ca și Ña, Cu și Fe.” (pag. 620)

Până la p. 278. Sistemul lui Graham, adică aranjarea corpurilor simple în grupuri bazată pe compusul izomorf al lui Graham, a fost precedată de textul § 25:

[277] „Rodul comparației compușilor izomorfi a fost gruparea atât a corpurilor simple, cât și a oxizilor lor. În același timp, trebuie menționat că de foarte multe ori asemănarea în caracter chimic a fost confundată cu asemănarea formei, totuși legea lui Mitcher[278]lich. . . a dat un motiv clar pentru asta. Pentru corpuri simple dau sistemul lui Grabam. Pe baza conjuncției izomorfe, Graham aranjează corpurile simple în următoarele grupuri." (În continuare, p. 620 * în volumul principal urmează - sistemul lui Graham). (pag. 620)

O În urma reducerii sistemului lui Graham, în care elementele („corpuri simple *”) sunt împărțite în grupuri în funcție de compușii lor izomorfi, Mendeleev a scris:

[278] „Între fiecare două grupuri există corpuri intermediare, de tranziție; astfel, între 2 și 10 - Cr, 2 [279] și 3 - Ca, 2 și 4 - Mg, bi 7 - Bi, 4 și 8-Ag etc. (Otto-Graham, Lehrbuch, 2 Aufl., voi. 1, p. 646). Clorul, fluorul și altele asemenea iau uneori locul oxigenului; cel puțin acest lucru este recunoscut de mulți chimiști și mineralogi, de exemplu, Herman, Scherer și alții.

§ 26. Izomorfismul corpurilor simple, conform lui Mitcherlich și adepților săi, ar trebui să servească drept explicație a izomorfismului compușilor. Prin urmare, izomorfismul sărurilor trebuie explicat prin izomorfismul oxizilor și acizilor, iar izomorfismul oxizilor și acizilor trebuie, la rândul său, să fie explicat prin izomorfismul corpurilor simple. Oxizii considerați cel mai adesea izomorfi unul față de celălalt sunt:

Toate alcalinele sunt izomorfe între ele. Potasiu (Ka), sodiu (Ña), oxid de litiu (Li) și oxid de amoniu (Âm \u003d NH_4) se înlocuiesc cel mai adesea în compuși fără a modifica forma corpurilor, de exemplu, în nefelină, feldspat, alaun, sulfat si alte saruri.

Toate pământurile alcalino-pământoase formează frecvent compuși izomorfi; de exemplu: sărurile de var (Ca), stronțiu (Sr), bariu (Ba) și magneziu (Mg) au foarte des forme cristaline asemănătoare. Acești oxizi se înlocuiesc foarte des în minerale, unde R este termenul variabil. Cu toate acestea, destul de des alcalino-pământurile sunt înlocuite[280] cu alcaline, de exemplu: în labradorit, rincolit, scapolit și altele; mai des, oxizii multor metale grele înlocuiesc alcalino-pământurile (de exemplu, Fe înlocuiește Ca și Mg în spate, piroxeni, amfiboli și multe altele).

Oxizii de metale grele cu formula R se înlocuiesc adesea între ei, de exemplu în multe dintre vitriol și alte săruri artificiale. Uneori sunt izomorfe cu alcaline și pământuri alcalino-pământoase, de exemplu: Cu este izomorf cu Ca în mica uraniu; Pb este izomorf cu Ba, Sr, Ca în sulfat (RS), carbonic, nitrat și alte săruri; Ág este izomorf cu Ña în sărurile sulfat și altele.

Oxizii conform formulei R se înlocuiesc foarte des; de exemplu, Fe înlocuiește └1 în majoritatea mineralelor care conțin termenul R, de exemplu, în granate, alaun, feldspați și altele. Mn, -Cr, Fe se înlocuiesc adesea între ele.

Acizii exprimați prin aceleași formule foarte des se înlocuiesc unul pe altul, de exemplu, S, Se, Cr, de asemenea Mo și W, Ãs și P, P și As și altele. Dioxidul de carbon, după unii, înlocuiește Si, dar alții, pe bună dreptate

De fapt, ei neagă acest lucru, deoarece încă nu s-a decis dacă acidul silicic are formula Si sau Si sau este exprimat diferit. Acidul boric E este considerat de mulți a fi izomorf cu acidul silicic, în timp ce mulți resping acest lucru și chiar îl consideră izomorf cu oxizi (Laurent, Dana, Naumann). În general, acolo unde [281] este dificil de decis (și nu a fost decis) ce formulă trebuie dată unui oxid, este, de asemenea, dificil să se determine izomorfismul acestuia cu alți oxizi. Este foarte probabil ca în compuși diferiți aceluiași oxid să i se dea formule diferite și deci cercuri diferite de izomorfism.

Compușii cu sulf și seleniu, având aceeași formulă și proprietăți electrochimice, se înlocuiesc adesea unul pe altul. De exemplu, în plumb de cupru seleniu, PbSe este înlocuit cu CuSe; în fahlore, SbS_3 înlocuiește AsS_3 și FeS înlocuiește ZnS și CuS; în minereu de argint roșu, SbS_3 înlocuiește AsS_3. Izomorfii care se înlocuiesc unul pe altul pot fi împărțiți în general în două tipuri: primul formează compuși speciali care au o compoziție similară și aceeași formă cristalină, de exemplu: Ña și Ág în ÑaS și AgS; Ti și Sn în rutil și tinstone; Pb și Sr la PbN și SrN și altele. Acestea din urmă sunt amestecate între ele,

adică ɵ. formează amestecuri izomorfe, de exemplu: Ca și Mg în spart maro; Fe și Si în sulfat galben-cupru și altele. De obicei, se poate concluziona că doi oxizi sunt complet izomorfi numai atunci când formează un compus de un fel sau altul, adică se pot înlocui la infinit și pot forma compuși izomorfi separați.

Aceasta este viziunea general acceptată a izomorfismului. Fără să ne oprim mai departe asupra acestui subiect, să trecem[282] la una dintre cele mai clare și strict consecvente părți ale subiectului pe care îl luăm în considerare - la relația care există între volumul specific și izomorfism.

Mendeleev exprimă această parte a subiectului în tabel. I şi II, care apar la pp. 621-627 în volumul principal. (pag. 620)

Până la p. 285. Tab. I asociază izomorfismul nu numai cu volume specifice („V.V.”), ci și cu greutățile atomice și moleculare („Plăcintă”) și cu greutatea specifică („U.V.”). O astfel de legătură prin volume specifice cu greutăți atomice (respectiv: moleculare) și specifice se datorează faptului că volumul specific (V) este coeficientul de împărțire a cotei (P) la greutatea specifică (Δ): V = y. (pag. 621)

La p. 287. În original, antimoniul este scris peste tot prin „yu”. (pag. 622)

La p. 296. În legătură cu tabelul. II în § 30 (p. 291) se concluzionează că „două corpuri dintr-o serie întreagă de compuși izomorfi au cea mai apropiată formă de unghiuri, cu atât valoarea unor volume specifice este mai apropiată” și că „gradul de izo

morfismul sau apropierea de izomorfism este determinată de apropierea unor volume specifice. . . și diferența în raport cu unghiurile sau relația axelor. (pag. 625)

La p. 298. Pe baza analizei Tabelului. II Mendeleev ajunge la concluzia (în § 31) că „în sensul teoriei atomiste, izomorfismul a devenit o asemănare de forme, datorită aceleiași structuri atomice și aceluiași volum de atmosfere atomice”.

Mai departe (în § 34) este derivată dependența formei cristaline atât de formula stoechiometrică, cât și de volumul specific.

Toate astfel de generalizări au făcut ca Mendeleev să fie necesar să treacă de la dezvoltarea „primei părți a materiei” (izomorfism) la dezvoltarea „a doua latură” (volume specifice). (pag. 627)

La p. 303. În legătură cu tabelul. III, autorul în § 40 notează că „există o serie de compuși în care două unități de sulf înlocuiesc o unitate de arsen sau antimoniu, fără a schimba forma, sau sunt incluse

în amestecuri izomorfe”. În consecință, mulți chimiști „spun că cota As și Sb este formată din doi atomi” (pp. 311-312). Autorul notează același lucru pentru Cu_2S și AgS; în § 43 el scrie că „o parte de Ba este izomorfă cu două părți de Na”, iar „o parte de potasiu este izomorfă cu două părți de calciu” (p. 317). Rețineți că la pagina 319 se notează: „Acțiunile folosite de Gerard sunt: H = 1, 0 = 16, C = 12, S = 32, C1 = 35,5, J = 126, K = 39, Na = 23, etc.” Toate acestea au dus la necesitatea introducerii unității în sistemul greutăților atomice, care s-a realizat în 1860 (add. 3 j); realizarea unității în greutăți atomice a dat impuls cercetărilor ulterioare, culminând cu descoperirea legii periodice. (pag. 629)

la p. ambreiaj (vezi add. Zk). Subliniind că unele minerale au un volum specific aproape egal, deși multe dintre proprietățile lor și însăși compoziția lor chimică sunt foarte diverse, Mendeleev exprimă în § 73 ideea că studiul unor astfel de fenomene va face lumină asupra relațiilor dintre compoziție, proprietăți, formă de cristal și volum specific. Este chiar posibil ca acest lucru să dezvăluie semnificația constituenților în formarea formei cristaline. Aici Mendeleev face o rezervare:

[389] „Totuși, după toate probabilitățile, compoziția și volumul nu permit încă concluzii finale precise, deoarece formarea cristalelor depinde și de forța de coeziune, iar aceasta se modifică odată cu temperatura. Multe proprietăți diferite ale corpurilor pot determina forța de aderență. Gradul 36 Drept periodic

fuzibilitatea, duritatea, elasticitatea, refracția, capacitatea termică depind cu siguranță într-o măsură mai mare sau mai mică de forța de aderență. Dar cât de puțin sunt încă atinse aceste subiecte, cât de nesemnificative sunt informațiile noastre pentru acordul acestor determinanți!

De aceea numai după un studiu general al subiectului nostru putem căuta legi mai generale, concluzii mai fericite; o compoziție chimică nu este suficientă.”

Din aceste cuvinte se poate observa că deja în 1854-1856 autorul căuta, în primul rând, „legi mai generale”, în al doilea rând, credea că descoperirea lor necesită un „studiu cuprinzător al subiectului”, în al treilea rând, că unele date chimice analiza nu este suficientă pentru aceasta, în al patrulea rând, că este necesar să se ia în considerare nu numai proprietățile chimice, ci și fizice, în special forța de coeziune și, în al cincilea rând, că trebuie să existe o interdependență (forță determinantă) între toate proprietățile. a substantelor studiate. (pag. 635)

la p. nu au nicio legătură între ele. Acesta este un homeomorfism în sensul cel mai restrâns al cuvântului.Am menționat în mod repetat exemple de acest fel; totuși, aruncăm toate acele minerale ale

sistemului obișnuit, dintre care unele sunt un exemplu strălucit și uriaș al fenomenului căruia îi vom păstra numele de homeomorfism, luându-i sensul într-un sens mai apropiat decât înainte, deoarece am izolat fenomene de polimerizare . Ar fi interesant de urmărit valoarea volumului specific pentru astfel de corpuri, deoarece atunci s-ar putea concluziona despre relația dintre volumul specific și forma cristalină. Nu este obișnuit ca mintea noastră să se gândească la un fenomen exterior fără motiv, îl căutăm mereu și ne liniștim doar atunci când găsim măcar o fundație șubredă pe care să ne putem așeza. Desigur, nu am pătruns încă în natura formelor când am spus că corpurile de compoziție similară au destul de des o formă similară, dar totuși această propoziție ne servește drept bază și privim cu ochi calmi fenomenele care se încadrează sub legea noastră, bazată pe noi, bază construită. Observând unitatea formelor în afara acestui început, se recunoaște adesea întâmplarea, străvechiul lugus iiaturae {jocul naturii}, drept motivul acestui fenomen, și nu observă că nu natura joacă aici jocul, ci mintea noastră, care și-a construit un castel de cărți [432] în care vrea să cuprindă toată natura; nu vedem că, având alcătuit o lege a trei sau zece fenomene, nu am pătruns deloc în esenţa materiei, ca să fim foarte aproape de o suprafaţă alunecoasă. Mi se pare că forma nu depinde deloc de compoziție, că doar volumele au influență asupra lor.

Aici esența legilor naturii se opune jocului arbitrar al minții noastre, care uneori pur și simplu inventează legi, adică. trece drept lege ceea ce este o expresie unilaterală, superficială, accidentală a unei legi departe de a fi cunoscută. O asemenea viziune asupra legilor naturii s-a manifestat în mod deosebit în mod clar în timpul căutărilor directe și al descoperirii legii periodice. Evidențiind principala conexiune regulată a elementelor - dependența proprietăților lor de greutatea atomică, Mendeleev a acoperit de sinteza teoretică nu unul dintre proprietățile lor și nici măcar mai multe proprietăți din care să aleagă, ci totalitatea tuturor informațiilor despre ele, despre toate lor. proprietăți, dintre care cele mai importante au fost cele (după cum s-a menționat mai sus) care sunt măsurabile. Luând în considerare nu proprietățile individuale, ci totalitatea lor în ansamblu, Mendeleev a urmat din acele principii generale pe care le-a formulat în disertația sa.

Studiind fenomenele izomorfismului, Mendeleev, aflat deja într-un stadiu incipient al lucrării sale științifice, a reușit să descopere legătura izomorfismului cu volume specifice și prin intermediul acestora cu greutățile atomice ale elementelor („acțiuni”). Un studiu mai profund al acestei conexiuni l-a condus curând la un studiu special al unor volume specifice ca „a doua parte a materiei” dintre cele care puteau fi măsurate și al căror studiu a dus în cele din urmă la descoperirea legii periodice.

Este deosebit de important că studiul izomorfismului i-a permis lui Mendeleev să pătrundă adânc în acele relații de elemente care le-au

conectat în așa-numitele grupuri naturale. De exemplu, izomorfismul sărurilor sulfat ale metalelor alcalino-pământoase a condus la necesitatea de a considera aceste metale ca aparținând aceluiași grup. În același mod, izomorfismul sărurilor de halogen ale metalelor alcaline a condus la concluzia că, pe de o parte, există un grup de metale alcaline, iar pe de altă parte, un grup de halogenuri. În mod similar, izomorfismul sărurilor din compoziția $MgSO_4$ $7H_2O$, $ZnSO_4$ $7H_2O$, $MgSeO_4$ $7H_2O$, $ZnSeO_4$ $7H_2O$ a unit, pe de o parte, Mg cu Zn, iar pe de altă parte, Se Se. În același timp, un izomorfism (fără a ține cont de valența maximă a elementului) nu a dat o soluție completă problemei, deoarece substanțele care conțin elemente din diferite grupuri s-au dovedit a fi izomorfe, cu condiția ca valoarea valenței lor în un compus dat a fost același (de exemplu, A120s, Ge20s și Cr20s sau BaS04 și $PbSO_4$). Din această cauză, atunci când a descoperit legea periodică, Mendeleev a încercat de ceva timp să includă Al cu Fe într-o serie (grup), iar în primele versiuni ale sistemului de elemente bazat pe legea deja descoperită (articolele 1 și 2), Pb a fost inclus într-o serie (grup) cu Ca, Sr și Ba și Hg cu Ag și Cu. Abia mai târziu Mendeleev a schimbat această distribuție a elementelor în grupuri în legătură cu luarea în considerare a celei mai mari valențe a elementelor în ceea ce privește oxigenul în oxizii lor formatori de sare (vezi art. 4). (pag. 635)

La ext. 2j. La „Prevederile” tezei. Acest „Regulament” este o prezentare a tezei de doctorat „Volume specifice”, atât partea publicată, cât și nepublicată.

La secțiunea a VII-a a disertației, care conține concluzii generale din întreaga lucrare, se notează:

„Majoritatea acestor concluzii au fost expuse într-o broșură: „Dispozițiile alese pentru susținerea diplomei de master în chimie de D. Mendeleev. 9 septembrie 1856. SPb., 1856. (Col., vol. XXV, p. 220).

Dintre cele mai semnificative concluzii care nu au fost incluse în „Regulamentele” publicate, trebuie remarcate trei:

1. În „Regulamente”, ca două legi care dau o bază fermă pentru clasificarea naturală, se indică faptul că organismele similare fie au volume specifice apropiate, fie - cresc treptat cu creșterea ponderii. În „Concluziile” cărții se adaugă o a treia lege, care precizează că „dacă compoziția elementară (în corpurile izomerice, metamerice și polimerice) sau rațională (în special în corpurile izomorfe și homeomorfe) este aceeași, volumele specifice sunt toate cu atât mai aproape” (dacă se supun primei legi) „sau cu cât se schimbă mai mult odată cu schimbarea cotei” (dacă se supun celei de-a doua legi), „cu atât proprietățile lor sunt mai asemănătoare” (vol. XXV, p. 224) .

2.   În „Concluzii” există un punct important care lipsește din „Regulamente”: „Compuși anorganici similari, precum clorul, bromul și iodul,

litiu, sodiu și potasiu etc., au volume specifice fie se apropie, fie variază neuniform cu schimbarea ponderii, astfel încât acestea diferă în mod clar de omologi ”(Vol. XXV, p. 225).

3.   În „Concluzii” mult mai detaliat decât în „Dispoziții”, este abordată problema atomicității siliciului și a formulei siliciului; în special, trebuie remarcate următoarele cinci puncte: [227]

„48) Neștiind greutatea unei particule (în două volume) din mulți oxizi anorganici (de exemplu, oxizi de argint, antimoniu, argilă etc.), pentru simplitate și generalitate, trebuie să descriem compoziția lor în echivalenți de apă H2O (Ag2O, sb2O, al2O etc.).

49)   Din același motiv, compoziția silicei poate fi exprimată pentru simplitate: si2O*.

50)   Este foarte probabil ca particula de oxid de argint să fie agO (adică argintul este un radical dibazic), alumină AIO3 (adică, argila ** este un radical cu șase baze) și silice SiO2 (adică siliciul este un radical de patru-nou ***), dar acest lucru nu este încă complet de încredere și, prin urmare, nu există

* Apoi greutatea unității de siliciu si = 45,3, silice si2O = 190,6.

** Pai al = 57,1, iar în ultima denumire Al = al6 = 342,6.

*** În acest caz, Si = si4 = 181,2.

nevoie sau trebuie să se utilizeze ultimele formule, de preferință înaintea formulelor de forma R2O.

51)   Acest lucru este cu atât mai adevărat pentru silice, cu cât pentru acesta nu există săruri medii (cele mai comune și mai constante) (sau compuși cu oxizi), ca și pentru acizii sulfuric, acetic, azotic și alți acizi. . .

55) Judecând după structura eterilor de silice, ale căror particule sunt:

si*(C2H5)4, 04; sH(C5HH)4, Q4; SÌ4(C2H5)2, Q3, [228] se poate presupune că există mai multe tipuri de compuși de silice (siM)2”Ow sau, poate, si4M2wOn+2, unde cota si = 45,3 (sau dacă H = 1, atunci si = 7) sau dacă ponderea Si = 181,2 (când H=1, atunci Si = 28), atunci siM2”Ow+2” (vol. XXV, pp. 227-228).

Mai târziu, când a scris Fundamentele chimiei, Mendeleev a inclus o serie de puncte în Dispoziții, și anume în Cap. a VI-a partea 2 ed. 1 (p. 200-202); în ed. 3 din Fundamentele chimiei, aceste puncte au fost mutate într-un capitol special (Capitolul 27) privind legea periodică, care, începând cu ed. 5 a devenit cap. 15.

În ceea ce privește metoda de desenare a formulelor chimice: în „Regulamente” și în disertație, formulele sunt scrise după teoria tipurilor lui Gerard („tipic”). Paranteza separă și în același timp conectează partea stângă a formulei cu dreapta: în stânga parantezei sunt înscriși radicalii și atomii care au înlocuit hidrogenii într-o formulă tipică (în acest caz, în formula apei); în dreapta suportului este ceea ce constituie baza acestui tip (în acest caz, oxigenul). În consecință, formula alcoolului etilic este descrisă ca o formulă a apei (tip O), în care un H este înlocuit cu radicalul C_2H_5, adică ca C2c']o.

Pentru explicații suplimentare, consultați comentariile la ext. 2k. (pag. 636)

Până la pagina 12. În paragraful 29 și mai jos, indicatorii fracționali din formule sunt utilizați pentru comoditate în exprimarea compoziției chimice a compușilor corespunzători. De exemplu, conform ideilor de atunci, formula gagnitei s-ar putea scrie astfel: Znal3O2. (pag. 642)

La masă, de la diss. „Vome specifice”. Ca și în ext. Ij, iar în ext. 2j include numai tabele. Prin urmare, ca comentarii necesare pentru ei, atât acolo, cât și aici, sunt date fragmente separate din textul lucrării în sine despre „Volumele specifice”. Aceste materiale suplimentare vă permit să vă faceți o idee asupra întregii lucrări și să aflați semnificația tabelelor plasate în volumul principal. Adăugarea generală la toate aceste comentarii este ext. 2k.

Comentarii despre adăugarea de 2j la volumul principal

Teza de master a fost susținută de Mendeleev în toamna anului 1856 la Universitatea din Sankt Petersburg. Partea 1 a acestuia a fost publicată în Jurnalul de minerit pentru 1856, nr. 7, pp. 1-104 și nr. 8-9, pp. 169-388. Momentul publicării acestui jurnal poate fi judecat după viza cenzorului (21 noiembrie 1856).

A doua teză (de master) (ext. 2j) a fost o continuare directă a primei teze (de student) (ext. lj). Însuși numele său indică faptul că o atenție specială este acordată în el studiului „a doua latură a materiei” (asemănarea elementelor), și anume, pe relația dintre volumele specifice ale compușilor similari.

Dacă, deja în studiul izomorfismului, Mendeleev a început să se apropie de înțelegerea dependenței proprietăților unei substanțe de greutatea sa (cota și densitate), atunci a abordat acest lucru și mai mult în a doua sa disertație. Însuși conceptul de volum specific (V) a luat naștere din raportul dintre cota (P) și greutatea specifică (Δ): V = d-. În acest sens, la începutul disertației (în § 8) se spune:

[14] „Deci, volume specifice duc la cunoașterea distanței particulelor, cât de mult ponderea conduce la cunoașterea greutății acestora, ceea ce promite un viitor bogat și o importanță pentru aceste două mărimi, deoarece timpul prezis de Newton și Buffon este fără îndoială, când multe procese chimice vor fi supuse legilor mecanicii, când greutatea și [15] distanța particulelor care intră într-o acțiune chimică vor fi datele cele mai importante.

Ideea unei relații regulate între „greutatea și distanța” particulelor de materie a fost dezvoltată în continuare în lucrările lui Mendeleev după descoperirea legii periodice și pe baza acestei descoperiri. În jurnalul său (la începutul anului 1871), Mendeleev a notat acest gând astfel: „Pentru a îmbrățișa totul, este nevoie de o metodă comparativă, iar ce să alegi ca fir conducător {?} este o greutate {: } și distanță” (Arhiva științifică, vol. I, p. 614).

Urmând această idee, în vara anului 1869, Mendeleev a studiat dependența periodică a volumelor atomice („distanțele”) de greutățile atomice („greutăți”) și, prin urmare, a făcut un pas suplimentar spre dezvoltarea legii periodice descoperite de el cu puțin timp înainte. El a fost foarte ajutat în acest sens de studiile sale anterioare ale unor volume specifice, care au format conținutul tezei sale de master în 1856.

Punctul important în această disertație a fost ideea mai generală că acțiunea chimică este explicată prin forțe similare în esență cu forțele mecanice manifestate în greutate. În § 10 Mendeleev a scris:

[20] „Să presupunem că atomii eterogene sunt ținuți împreună prin atracție electrică, și nu prin simplă atracție mecanică, ceea ce presupunem pentru toate corpurile, nu este aproape nicio bază.”

Și mai departe în § Și:

[29] „În orice caz, trebuie să căutăm cauza afinității chimice în simpla predominare a atracției atomilor sau particulelor eterogene”.

Dorința de a găsi cauza și esența chimiei nu în forțe electrice, ci în forțe mecanice, a determinat o mulțime de puncte importante în toată activitatea științifică ulterioară a lui Mendeleev: în primul rând, atitudinea sa puternic negativă față de teoria electrochimică ("dualistă") a lui Berzelius. și sprijinul său fierbinte pentru așa-zisa teorie unitară a lui Gerard; acest lucru s-a reflectat, în special, în faptul că deja în 1856 Mendeleev a abandonat sistemul Berzelius de greutăți atomice și a adoptat greutățile atomice ale lui Gerard; în al doilea rând, în faptul că, începând cu același 1856, Mendeleev a început să caute din ce în ce mai persistent dependența proprietăților chimice și fizice ale substanțelor de proprietățile lor mecanice (de mecanica particulelor lor), și până la sfârșitul anului.

anii '50, pentru o astfel de proprietate mecanică fundamentală, a fost înclinat să ia în considerare forța de coeziune a particulelor (de unde și interesul său pentru fenomenele capilare, vezi add. 3k), iar de la începutul anilor 60 a început să se încline către ideea că astfel de o proprietate mecanică fundamentală este „greutatea sau ponderea (moleculară) parțială a substanțelor complexe din punct de vedere chimic și apoi - greutatea atomică a elementelor chimice. Așa s-a dezvoltat gândirea creatoare a lui Mendeleev în direcția recunoașterii masei sau greutății atomilor ca proprietate definitorie a elementelor, ceea ce a dus direct la descoperirea legii periodice.

În teza sa, Mendeleev revine din nou la problema relației dintre izomorfism și volumul specific. Dar, în același timp, ridică întrebarea mai largă că forțele acțiunii chimice („afinitate chimică”) depind de volumul particulelor, de distanța dintre ele. În același timp, Mendeleev respinge din nou încercarea de a reduce forțele chimice în sine la cele electrice. Pentru a caracteriza părerile sale asupra acestui subiect, care a servit și ca unul dintre izvoarele care au condus ulterior la descoperirea legii periodice, începutul § 54 al disertației sale, care este dat chiar la sfârșitul acestor comentarii (add. 2j).), poate servi.

Partea disertației publicată în 1856 constă din patru secțiuni: prima dintre ele prezintă conceptele generale și sistemul de greutăți atomice al lui Gerard; al doilea are în vedere, în special, variabilitatea valorii greutății specifice a unei substanțe în funcție de condițiile externe; în al treilea, este expusă teoria moleculară a lui Avogadro-Gerard; al patrulea oferă o critică științifică detaliată și profund fundamentată a conceptului mecanicist de aditivitate a unor volume specifice. Urmează trei tabele, dintre care numai Tabelul 1 este prezentat integral în volumul principal. eu si de la masa. II este dată numai prima parte (mai mică) a acesteia, referitoare la substanţele simple; fila. II „Volumele specifice ale corpurilor gazoase” este omis cu totul. Sunt disponibile câteva informații despre această disertație și istoria scrierii ei.

în cartea lui M. N. Mladintsev și V. E. Tișcenko „Dmitri Ivanovici Mendeleev. Viața și opera sa”, vol. I, 1938. (Spgr, 646)

La p. 289. Tabelul de mai jos. I în disertație este imediat precedat de finalul § 61, care, având în vedere importanța sa, este dat în întregime ca comentariu la Tabel. I și III:

[218] „Astfel, am numărat toate studiile semnificative aproape cunoscute de noi asupra volumelor specifice ale corpurilor solide și lichide și asupra legăturii lor cu izomorfismul. Să menționăm restul cunoscut de noi. [219] Schroeder*, Kopp** și Gerard***, în timp ce studiau simultan volumele specifice și punctul de fierbere al multor compuși organici, i-au coordonat între ei, crezând că o diferență egală de compoziție determină o diferență egală de puncte de fierbere.

Schroder a respins acest lucru în ultimele sale scrieri. În general, întregul curs de cercetare, avantajele și dezavantajele teoriei potrivirii punctului de fierbere cu compoziția, sunt aceleași cu cele pe care le-am văzut pentru volumele de „compuși organici lichizi ****.

[220] Keng otm***** a constatat că pentru corpurile izomorfe și homeomorfe duritatea crește odată cu scăderea volumului. El a confirmat acest lucru cu multe exemple (de exemplu, spas, fe2O și al2O, NaCl și AmGl etc.) și considerații teoretice.

*Schroder. Die Siedhitze d. cap. Verbindungen, ais das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittlung ihrer Komponenten etc. Mannheim, 1844. La fel, Pogg. Ann. LXII-184, 337; Ann. d. Chim, et Phys. (3) XIII-145. Sillim. amer. Călătorie. I-115.

Schroder. Uber die Siedhitze d. chimic. Verbindungen, 1845. Pogg. Ann. LXIV-96.

Schroder. Über den Einfluss der Elemente auf die Siedhitze, 1845. Pogg. Ann. LXIV-361; 1846, LXVII-45; 1850, LXXIX-34; critica la adresa lor:

L owi g. Pogg. Ann. LXVI-250. Corr. Pogg. Ann. LXXXI-374; Lieb. Ann. LXXVII-180.

** K o p p. Über Siedpunktsregelmassigkeiten und daraus abgeleitete Folgerungen etc. 1844, Pogg. Ann. LXIII-283, LXV-89.

Corr. Über die Siedpunkte einiger isomerer Verbindungen und über Siedpunktsregelmassigkeiten überhaupt. Lieb. u. Wohl. Ann. LV-166. Tot 1850, Pogg. Ann. LXXXI-374, Lieb. Ann. LXXVI-180.

*** Gerhard t. Sur le point d'ébullition des hydrogenes carbonés. Ann. d. Chim, et Phys. (3) XIV-107.

**** Marignac. Arc. d. știință. fiz. et natura. I-145 a expus frumos principiile generale ale ambelor teorii.

***** Kenngott. Jahrbuch. d. geolog. Reichsanst., 1852, 4, 104. Beri. Fortschritte d. Fiz., 1852.

Wood* a derivat următoarele ecuații din formula lui Person: (160 t) V =

Hn = (L - 1) V, unde t este temperatura de topire, V este volumul specific, L este căldura latentă eliberată în timpul topirii și δ este diferența de capacitate termică în stare solidă și lichidă.

Wertheim*** și Kupfer****, investigând elasticitatea metalelor, au constatat că orice împrejurare care modifică densitatea aceluiași corp îi modifică elasticitatea și Wertheim a încercat, de altfel, [221] să

găsească o legătură între distanța de atomi sau particule (§ 8) şi elasticitate (E), pentru care dă /P\7/s

ecuația Id I \E = M, unde M este o valoare constantă pentru toate metalele pe care le-a studiat.

Felich*****, în teoria sa asupra fenomenelor diamagnetice, precum și Dela-Rivev******, spun că diferența lor față de cele magnetice depinde de mărimea distanței dintre atomi. Acest lucru este susținut în parte de datele noastre de volum, deoarece Fe, Co și Ni (magnetic) au un volum specific mai mic și, prin urmare, o distanță între particule decât Pt, Zn, Cr (slab diamagnetic) și Hg, S, Zn, Pb, Ag, Au, Bi, As și Sb (diamagnetic).

Dumas******* a arătat că solubilitatea depinde de cantitatea de compresie a elementelor atunci când sunt combinate. Acesta a găsit-o peste sărurile sulfat de Mg, Ca, Ba și Sr. Dependența solubilității de volumele specifice ale corpurilor analoge este deja evidentă din faptul că Gorsford********, pe de o parte, a arătat [2221-

* T. Woods. Pe ritmul combinațiilor chimice. Philos. Mag. (4) III-43, 299. Aici el se preocupă parțial de studiul modificărilor volumelor, cel puțin din punct de vedere teoretic. De asemenea, Phylos. Mag. (4) IV-370.

** Persoana (Compt. Rend. Acad. XXIII-337. Pogg. Ann. LXX-302) a dat formula L = o (160 -f-i), unde literele au aceeași semnificație ca și în formula lui Wood. Vezi și Persoană. C.R.XXVII-258.

*** Wertheim Ergănzungsb. z. Pogg. Ann. II-59. Ann. d. cbim. et Phys. (3) XII-358 și 581.

**** Kupffer. Glonţ. fiz.-matema. S.-Petersb. XII - Nr. 9 și 11.

***** Felitzsch. Pogg. Ann. LXXXII - 90, LXXXVII - 206, 427. Karsten. Lehrgang d. mechanischen Naturlehre. III-295.

****** £)e la Rive. Arhivele d. Scien. fiz. et natura. XXV-105. ******* Dumas, Ateneul 1851, nr.1237, 750. Sillim. Călătorie. (2) XII-275, L'Institut 1851-303. Lieb. Jahresbericht 1851-291.

***** Horsford. Sillim. America. Călătorie. (2) IV - 176.

dependența sa de mărimea cotei, iar Kremer*, pe de altă parte, de greutatea specifică.

Despre ultima lucrare a lui Dumas**, unde are în vedere volumele specifice corpurilor analoge, vom vorbi în capitolul următor. Rețineți acum că această scurtă remarcă arată observația ingenioasă a unui chimist veteran.

Remarca dlui Beketov cu privire la volumele specifice de compuși combinați*** va fi luată în considerare și în unul din capitolele următoare.

Dacă amintim și studiile lui Kopp****, Naumann***** și Griffin****** privind volumele specifice de aliaje și soluții, precum și articolele generale[223] ale lui Kopp*** **** , Otto******** și Marignac********* și observații împrăștiate în rapoartele anuale ale lui Berzelius,********** Liebig și

* Pentru copii. Pogg. Ann. LXXXV - 37. 246.

** Dumas. Compt. Rupe. 1854, XXXIX - 1037 și 1069. Arh. d. Scien. fiz. et natura. Geneve. XXVIII - 68.

*** Beketov. Despre câteva cazuri noi de chimicale. combinatii. Disertație - Sankt Petersburg, 1853

**** Corr. (Phys.-chemische Beitrăge Partea I, se pare că nu au existat altele) Über die Modification der mittlern Eigenscjiaft oder über die Eigenschaften von Mischungen in Rücksicht auf die ibren Bestandteile. 1841 Frankf. A. Principal (224 p.). Extras: Lieb. Ann. XXXIX - 362.

***** E. Naumann. Călătorie. f. prakt, Ch. XLIII - 1, XLVI - 384.

****** John Griffin. Memorie și Continuare. al Societăţii de Chimie din Londra III–155.

****** la aproximativ p p. Lieb. u. Wohl. Ann. 1841, XL-173. Acest articol este nesemnat în rapoartele anuale speciale, dar s-ar putea crede că a fost al lui Kopp.

Corr. Recherches sur les volumes specif. Ann. de Chim, et Phys. (3) IV-462.

K o p p. Prezentare generală d. Rezultat unele Lucrări, welcbe Regularitate în spec. Gewich. și d. Siedpunkt. chimic. Se procesează linkul. 1845. Journ f. practic. Ch. XXXIV –1.

Kopp. I Bd. Suplimentar. zu Handworterbuch d. Chemie. Lieb., Pogg. u Wohl. Arcticul. Aiomvolum.

******** G raham - O 11 o's. Lehrbuch d. Chemie. Braunschw., 1844, I,

********* Marignac. Arc. d. știință. fiz. et natur., Geneva 1–5, 137.

********** Berzelius. Ziar anual. XX–13, 25, XXI–13, XXII– 5, 15, XXIII-1, XXV–24, XXVI–44, XXVII–24, XXVIII–2.

Kopp* și Berlin Physical Society**, atunci vom avea o trecere în revistă destul de completă a literaturii de specialitate privind cercetările privind volumele specifice ale corpurilor solide și lichide. Prezentarea istoriei acestui subiect, sper, și-a arătat toată importanța, semnificația viitoare și inadecvarea dezvoltării, deși îi datorează deja destul de mult lui Dumas, activității neobosite a lui Kopp și altora.

În opinia noastră, un viitor foarte bogat așteaptă acest departament de informații fizico-chimice. În capitolele următoare vom încerca să arătăm acele părți ale chimiei în care studiul volumelor specifice de solide și lichide este de mare importanță. Pentru a face acest lucru, să aranjam obiectul astfel: mai întâi, să urmărim relația care există între volumele specifice ale corpurilor asemănătoare ca compoziție, formă și proprietăți; să încercăm să extragem din această considerație ceea ce poate servi în beneficiul clasificării naturale a corpurilor minerale și organice; apoi vom lua în considerare amploarea modificării volumelor în timpul formării substituțiilor și compușilor de diferite feluri; mai departe, pe baza unui studiu al compoziției, proprietăților și volumelor compușilor de silice, vom încerca să determinăm structura acestora, care a fost atât de îndoielnică până acum; În sfârșit, să facem câteva observații generale despre subiectul pe care îl luăm în considerare.

În alegerea subiectului și a metodelor de studiu și în tragerea concluziilor, ne-am ghidat nu numai după faptele expuse în tabelele anexate, ci și după comparații și considerații teoretice, a căror bază principală a fost teoria lui Gerard; cele mai simple și mai utile întrebări pentru teorie ne-au interesat mai mult decât altele.

Deci, aici este destul de clar indicat că studiul relațiilor dintre volumele specifice de substanțe similare între ele (asemănătoare ca compoziție, formă și proprietăți) duce la dezvoltarea unei clasificări naturale a substanțelor, adică. la ceea ce, în ceea ce privește chimia anorganică, a fost mai târziu întruchipat în sistemul natural (periodic) de elemente.

Cu privire la referirea la capitolul următor, făcută la sfârşitul § 61, ■ vezi. ext. 2k. (pag. 646).

® În tabel. I da greutățile atomice pentru 49 de elemente (din 59 cunoscute la momentul respectiv). Sistemul de greutăți atomice se bazează pe recunoașterea faptului că H = 6,25 la 0 = 100, ceea ce corespunde cu 0 = 16 la H = 1. În același timp, doar pentru 19 elemente, cotele acceptate în tabel s-au dovedit a fi egal (ajustat pentru precizia măsurării) cu greutatea atomică adevărată (N, B, Br, Bi, II, Au, J,

♦ L i ɵ bi gu Corr. Jahresber. Destul de extrase din lucrări, însă, fără critici și adesea foarte scurte.

♦♦ Porumbel. Repertoriu d. Fiz. 1-136, VII-181. Die Forschritte d. Fiz. (Berlin. Berichte) 1845-3, 1846-3, 1847-4, 1850/51-10.

K, O, Li, As, Na, Se, Ag, S, G, P, F, Cl), adică. pentru toate nemetale (cu excepția Si), pentru metale alcaline, argint, aur și bismut. Pentru 27 de elemente ^ (în principal metale), cotele din tabel s-au dovedit a fi aproximativ ^ reduse la jumătate în comparație cu greutățile atomice reale (Ba, W, Al, Fe, Ir, Cd, Ga, Co, Si, Mg, Mη, Mo, Cu, Ni, Sn, Os, PI, Pt, Rh, Hg, Pb, Sr, Sb, Te, Ti, Cr,-Zn)

Ponderea celor trei elemente a fost fie 1/4 (U), fie 2/3 (Be) sau puțin mai mică de í/2 (Zr) din greutățile lor atomice adevărate.

Greutățile atomice ale celorlalte zece elemente (Yt, Ce, La, Di, Er, Nb, Ta, Th, Ru, V) au fost încă puțin studiate în Tabel. nu mi se da deloc..

A doua disertație a lui Mendeleev (add. 2j) diferă de prima (add. lj) atât în ceea ce privește sistemul de greutăți atomice adoptat de autor, cât și în ceea ce privește scrierea formulelor chimice. Această schimbare a avut loc pe parcursul a aproximativ un an, de la mijlocul anului 1855 până la mijlocul lui 1856 (Sgr. 646)

® § 25 din disertație, la care se face referire în nota *, prevede:

[81] „Am încercat într-o oarecare măsură să compensăm lipsa de acuratețe a observațiilor prin numărul de probe colectate pentru a ne putea verifica cu o multitudine de fapte. Iată care sunt regulile după care ne-am ghidat în alegerea greutății specifice pe care am adoptat-o dintr-o serie întreagă de indicații.

1) Dacă a existat o singură indicație a greutății specifice, am luat-o fără modificare.

2) Dacă există mai multe indicații contradictorii și, în plus, metoda de determinare a tuturor acestora reprezintă aceeași probabilitate pentru noi, atunci am luat media aritmetică a tuturor acestor indicații. Se pot ridica multe obiecții cu privire la aceasta, dar am fost convinși să adoptăm această metodă, pe de o parte, de imposibilitatea de a acorda preferință uneia date față de alta și, pe de altă parte, de experiența care a arătat că media este aproape întotdeauna foarte aproape de o observație exactă dacă este cunoscută. Deci, de exemplu, greutatea specifică a gheții la 0° conform noilor observații ale lui Playfre și Yule {Joule} = 0,9184 și conform observațiilor lui Brunner = 0,9180, în timp ce media celor 12 observații cunoscute de mine [82] este 0,918. Greutatea specifică a oxigenului conform experimentelor exacte ale lui Regnault = 1,10564, iar media celor 12 observații cunoscute de mine este 1,1043 - un număr mult mai apropiat de real decât numerele găsite de Berzelius și Dulong {Dulong}, Biot și Arago . Media a 6 observații a greutății specifice a clorului este de 2,475, în timp ce experimentele lui Gay-Lussac, care, totuși, nu sunt destul de precise, au dat 2,423. Media a 20 de observații ale greutății specifice a aluminei este de 3,95, iar G. Rose pentru rubin oferă numărul exact de 3,99.

3) Când printre mai multe indicii de experiență există cel puțin două indicații destul de apropiate unul de celălalt, dintre care metoda

de observație, deși unul îmi este cunoscut, atunci se ia în considerare media acestor două indicații concordante, dar chiar si atunci numai daca alte indicatii cu ele.

nu sunt de acord și se contrazic reciproc. Acele citiri care nu sunt luate în considerare sunt indicate printr-un asterisc * în fața lor. De exemplu, pentru -clorură de mercurică $HgCl_2$: 5,40 Karsten, 5,420 Boullay, 5,14 Gmelin, * 6,223 Playfair și Joule - luăm o medie de 5,32. Prin urmare, pentru acidul silicic, am luat numerele lui Schafgotch și Scherer.

4) Dintr-o serie întreagă de observații, am luat doar una numai când numărul luat este nesemnificativ, dar diferă de alte observații, mai precise, și când ne este bine cunoscută acuratețea metodei de observare a numărului pe care l-am luat, când nici măcar nu știm despre puritatea produsului [83] ar putea avea cea mai mică îndoială. Așa am acceptat ultimele observații ale lui Regnault privind greutatea specifică a oxigenului, hidrogenului, dioxidului de carbon și azotului. Pentru greutatea specifică a cromului, am luat citirea lui Bunsen (7.01) deoarece el a fost primul care a obținut crom pur. Numerele care nu au fost luate în considerare au fost de asemenea notate cu un asterisc aici.

5) Am spus deja mai sus că influența temperaturii nu a putut fi luată în considerare din cauza lipsei unor experimente precise. Prin urmare, am acceptat greutatea specifică a vaporilor și gazelor (cum acceptă întotdeauna, deși acest lucru nu este în întregime exact) în raport cu aerul, în ciuda diferenței de temperatură la care s-au făcut observații, dar nu am luat acele cazuri când știam. că observația a fost făcută în cadrul temperaturii neregulilor (§ 23). Din observațiile privind greutatea specifică a corpurilor solide și lichide, am luat în considerare tot ceea ce a căror diferență de temperatură de observare nu era mai mare de 30 ° C. Dar, să adăugăm din nou, în acele cazuri în care știam că {au} observații precise ale modificărilor în greutatea specifică sau volumul, am citat aceste observații și nu am confundat greutatea specifică a corpului la 0° cu greutatea specifică la 20°, ceea ce am făcut doar în absența unor observații precise. Când am fost conștienți de observațiile privind greutatea specifică în diferite stări ale corpului, am citat aceste observații, precum și punctele de topire și de fierbere[84] și coeficientul de dilatare cubică, ca date care ar putea servi în studiul modificări de volum. {pag. 646)

Până la p. 310. De la masă. III, datele sunt luate doar pentru substanțele simple (primele 44 de substanțe în ordine). Aceasta înseamnă că din 49 de elemente prezentate în tabel. I, cinci elemente nu sunt prezentate în tabel. III (Zr, F, N, O, H), deoarece nu au fost obținute: Zr - în formă pură, F - în formă liberă și N, O și H - în formă lichidă sau solidă, deci nu au existat date privind greutatea lor specifică.

În ceea ce privește datele privind volumele specifice prezentate în tabel. III, puteți spune tot ce se spune mai sus despre valorile cotelor elementelor din nota de subsol a tabelului. eu.

Total în tabel. III conține date pentru 597 de substanțe. Pe lângă cele 44 de substanțe simple menționate (nr. 1-44), în Tabel. III conţine (în ordinea-secvenţa numerelor): 41 aliaje (nr. 45-85); 66 de compuși organici (nr. 86-151); 59 compuși halogeni - halogenuri și săruri acide (nr. 152-210); apă și peroxid de hidrogen (nr. 211-212); 16 compuși organici (nr. 213-228); CO_2 și GS_2 (nr. 229-230); 92 oxizi, hidraţi de oxizi şi compuşi ai sulfului (nr. 231-322); 68 de compuși organici (nr. 323-390); 169 compuși anorganici și substanțe minerale (nr. 391-559); opt compuși organici (nr. 560-567); amoniac (nr. 568); 17 compuși organici (nr. 569-585); zece compuși ai fosforului (nr. 586-595); stann-etil (#596) și $PCI_5 + SO_2$ (#597)” (Pagina 650)

Secțiunea 3 a disertației vorbește despre o cotă*.

[4] „Cota (nombre proportionnel) a unui corp este acel raport de greutate în care acest corp este unit cu alte corpuri. Ponderea unui corp simplu este raportul constant în care acest corp se combină cu 100 de părți de oxigen. Pentru corpurile simple care formează mai mulți compuși cu oxigenul, se alege unul, iar cantitatea de corp din acest compus se numește ponderea acestui corp. Alegerea unui astfel de compus este determinată în parte de asemănarea sa (în proprietăți) cu compușii altor corpuri deja cunoscute nouă, în parte de comoditatea utilizării și simplitatea formulelor formate și în parte de arbitrar. Ponderea fiecărui corp simplu în formulele chimice este indicată printr-o literă mare sau două - mari și mici. În primul tabel, am prezentat acțiunile folosite de Gerard, care împarte acțiunile Berzelius ale H, N, P și metale la jumătate, lăsând fostele acțiuni ale O, C, S și Se. Folosim aceste acțiuni peste tot. O cotă dintr-un corp complex este echivalată cu suma acțiunilor-organisme simple incluse în acesta. Valoarea greutății unei părți dintr-un corp complex se modifică, în funcție de punctul de vedere al teoriei acceptate: de exemplu, o pondere a nitratului de potasiu, conform teoriei lui Berzelius, este K_2O, N_2O_5, adică 1262 și conform teoriei lui Gerard. - N02} 0,τ θ' 631> >·

§ 4 al disertaţiei vorbeşte despre un echivalent, care, după Men-1 2

Deleev, este sau -y din cota (greutatea atomică) a elementului și uneori - o cotă dublă, adică două părți sunt incluse într-un singur echivalent.

[4] „Echivalentul (echivalentul) este cantitatea de materie necesară pentru a < îndeplini un anumit rol. [5] Rolul carbonului în compușii organici, conform conceptelor noastre, nu poate fi ocupat de niciun corp simplu și nici de un singur radical complex, prin urmare nu putem cunoaște echivalentul carbonului. Proporțiile de iod, clor, brom și sinerogen sunt echivalente, deoarece se pot înlocui între ele în mulți compuși și ocupă la fel.

rol. Rolul jucat de un corp într-un compus poate fi foarte adesea cunoscut prin intermediul unei duble descompunere, atunci când corpuri similare își schimbă locul. Cotele de hidrogen, potasiu, sodiu, magneziu, plumb, cupru sunt echivalente in saruri si acizi, deoarece prin descompunerea sarii duble potasiul ia locul hidrogenului, magneziului etc. Fierul are doi echivalenti cu hidrogenul, deoarece il inlocuieste. in doua proportii . În protoxidul de azot, o pondere de fier înlocuiește o pondere de hidrogen. . . Aici, echivalentul fierului în hidrogen cântărește 175. În oxidul de fier, echivalentul fierului în hidrogen este 2/3 Fe = fe. . ., t. ɵ. greutatea echivalentului fierului este de 117. Astfel, echivalentul unui corp simplu [6] este o valoare variabilă, în primul rând, datorită rolului jucat de corp, iar în al doilea rând, datorită gradului de legătură în care se află. Echivalenții de mangan cu hidrogen sunt Mn și mn = 2/3 Mn, iar echivalentul cu clor este 2 Mn, în săruri perclorat. ..și săruri de permanganat. . . Când vorbim despre echivalent, trebuie să adăugăm - la un oarecare corp și la oarecare grad de legătură, dacă sunt mai multe. Dacă echivalentul nu este egal cu ponderea, ca în sărurile de oxid de fier, atunci Gerard îl desemnează adesea cu o literă mică sau două litere mici: fe = 2/3 Fe, mn = 2/3 Mn în sărurile de oxid, si = 2 Gu în săruri de oxid, 1 / 2 Sn = sn în săruri de oxid, hg=Hg2 în săruri de azot etc. Vom păstra această denumire, care este foarte convenabilă pentru simplitatea și simetria formulelor. Prin introducerea unui concept modificat de echivalent în știință (pentru acțiune și echivalent însemna de obicei același lucru), Gerard și Laurent au simplificat foarte mult toate informațiile despre structura sărurilor. (pag. 651)

Până la p. 311. Secvența de aranjare a tuturor substanțelor (atât simple, cât și complexe) în tabel. III este definită pe baza teoriei tipurilor a lui Gerard (vezi nota 2 făcută de autor la Tabelul III). Mai întâi vin substanțele simple, compuse din tipul de hidrogen (H, H); apoi complex, compus după tipul de acid clorhidric (H, Gl) sau radicali de hidrogen (H, R); sub aceste tipuri, pe care autorul le combină, se însumează primele 210 substanțe (nr. 1-210). Urmează substanțele complexe compuse după tipul de apă (HH, O), cu care se combină tipuri de radicali oxidați, de exemplu, alcooli sau hidrați de oxizi (RH, O), eteri sau oxizi (RR, O) și multiple tipuri de acestea (RwRw.On), precum și hidrogen sulfurat (HH, S) și hidrogen sulfurat (HH, S2); aceasta include 357 de substanțe (nr. 211-567). Apoi vin substanțele complexe compuse din tipul de amoniac (N, HHH) sau mai multe tipuri ale acestuia (NwHwHwH, n); au fost incluse aici următoarele 14 substanţe (nr. 568-581), urmate de 16 substanţe de tip necunoscut.

Spre deosebire de Table. I, unde toate substanțele simple sunt aranjate alfabetic, în tabel. III, ele sunt dispuse, în primul rând, după grupe naturale, iar în al doilea rând, într-o ordine generală: de la cele mai puternice metale (metale alcaline, începând cu potasiul) până la cele mai puternice nemetale (halogenuri,.

care se termină cu brom). Ordinea este următoarea: metale alcaline (nr. 1-3); metale alcalino-pământoase (nr. 4-7); Be și Al (nr. 8–9); familia fierului cu metale adiacente - Gu, Cr și Mn (nr. 10-15); Zn și Cd (nr. 16–17); Pb (nr. 18); Hg (nr. >19); Ag și Au (nr. 20–21); metale de platină (nr. 22-26); U (nr. 27); Ti și Sn (nr. 28–29); Lu și V (nr. 30 și 31); grupa fosfor (nr. 33-35); grupa sulf (nr. 36-38); B, Si si C (nr. 39-41); halogenuri (nr. 41-44).

Pentru grupurile marcate cu caractere cursive, este caracteristică o creștere a volumului specific (atomic) împreună cu o creștere a cotei de greutate atomică a elementelor similare; pentru grupurile marcate cu o detenție, o valoare aproape egală a volumului specific (atomic) al elementelor similare este caracteristică atunci când cotele lor (greutățile atomice) sunt apropiate; pentru grupurile marcate cu caractere aldine este caracteristică apropierea unor volume specifice (atomice), cu o diferență mare de unități (greutăți atomice) și în același timp de greutate specifică (în același raport). Pentru elementele rămase de corectitudine clară în valorile unor volume specifice, din mai multe motive, în tabel. III nu se regăsește (cf. add* 2j, alin. 19 și 20, p. 638-639 în volumul principal).

Aranjament secvenţial în tabel. III din datele privind substanțele chimic complexe sunt, de asemenea, date ținând cont de necesitatea de a compara volumele specifice de compuși similari formați din elemente din aceeași grupă naturală, sau metale similare, sau elemente acide similare. De exemplu, volumele specifice de P, Cl_3 sunt comparate pe rând; P, Br_3; As, Gl_3 (nr. 152, 153 şi 156); apoi Sn_2, Gl_4; Ti_4, Gl_4; Si_2, Gl_4; Si_2, Br_4 (nr. 157–160); apoi H, Gl; NH_4, Gl; K,Gl; Na, Gl; (nr. 163-166), K, Br (nr. 191), K, J; Na, J (nr. 197-198); același lucru pentru sărurile halogenură corespunzătoare ale Mg, Ga, Sr și Ba (nr. 167–170, 177, 199), la care sărurile Pb (nr. 176, 193 și 200) și hidrații sărurilor clorurate de Mg, Ga, Sr și Ba (nr. 182-185). Sărurile halogenuri de Gu, Ag și Hg sunt, de asemenea, date compact în locurile corespunzătoare din tabel. III (nr. 172-175, 194-196, 201-203). În plus, se compară CO, O și CS, S - dioxid de carbon și disulfură de carbon (nr. 229-230); anhidride de crom, molibden și wolfram Gr_2O_2, O; Mo_2O_2, O; W_2Q_2, O (nr. 239, 240 şi 242); oxizi de siliciu, staniu și titan (nr. 243-248); alumină și oxid de beriliu (nr. 275-276); alcalino-pământoase (nr. 278-281); Na_2O și Na_2O (nr. 282-283); apoi hidraţii corespunzători (nr. 293-294, 296-298, 299-300). Apoi vin sărurile carbonice ale Mg, Zn, Ba, Sr, Pb (nr. 391-392, 390-402); săruri acide și neutre ale K și Na (nr. 405-408); apoi forțele sulfatului etc. În acest caz, se compară împreună compuși similari formați din diferite elemente care fac parte din același grup natural, de exemplu: acid cromic molibden-, wolfram- și plumb Pb_2 (Mo_2O_2), O_2; Pb_2(W_2O_2), O_2; Pb_2 (Cr_2O_2), O_2 (nr. 478-480); săruri nitrate de Na și K

(nr. 487-488), săruri de Ba, Sr, Pb și Ca (nr. 489-491, 494). Sodiu fosforic și arsenic (Na_2H) (PO), $O_3 + 12H_2O$; $Na_3O_4As + 12H_2O$ (nr. 507-508) și compușii lor cu NaF (nr. 514-515). În continuare, Cd și Zn sulfuros (nr. 532–533), Cu, Hg și Ag (nr. 534–535, 538–540), Sb și Bi (nr. 547–548), Fe, Co și Ni (nr. 552-556), etc. (cf. add. 2 j, alin. 19 și 20).

Toate astfel de comparații conduc la concluzia că, în primul rând, există grupuri naturale de elemente ai căror membri au proprietăți (în special, volume specifice) într-o anumită relație între ele, schimbându-se în mod natural sau rămânând neschimbate la trecerea de la un membru la altul; în al doilea rând, că, împreună cu membrii reali ai acestui grup, pot fi incluse în el și alte elemente, ale căror compuși sunt numiți similari în proprietăți cu compușii altor membri ai acestui grup. Astfel, se stabilesc legături mai mult sau mai puțin puternice între compuși ai unor elemente precum a) metale alcalino-pământoase, pe de o parte, și Pb, pe de altă parte; b) Cu și Ag, pe de o parte, și Hg, pe de altă parte, care s-au păstrat în prima etapă a descoperirii legii periodice (articolele 1 și 2), precum și c) Be și Al, legătura artificială între care a împiedicat determinarea corectă a greutății atomice Ve și locurile pentru ambele metale în sistem; numai după repartizarea lui Be și Al pe grupuri diferite și separarea lor de Fe s-a rezolvat corect problema locului lor în sistem (vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 17, fotocopia 1 și notele la aceasta).

Astfel, Tabelul. III, precum și alte materiale ale primelor două disertații ale lui Mendeleev, mărturisesc în același timp cum se desfășurau lucrările pregătitoare pentru viitoarea descoperire a legii periodice (în sensul unei dezvăluiri tot mai profunde a legăturilor dintre elementele din interiorul lor). grupuri), și modul în care dificultățile s-au așezat în calea acestei descoperiri și a dezvoltării ei ulterioare (în sensul stabilirii de conexiuni artificiale care au împiedicat descoperirea unor relații adevărate între elemente și le-au ascuns). (pag. 651)

Până la p. 395. În § 54, care a fost menționat mai sus, atitudinea lui Mendeleev față de opiniile electrochimice este considerată:

[178] „Caracterul principal al lucrărilor lui Avogadro și colab.[179] este că el reconciliază și explică inegalitățile unor volume specifice, corpuri solide și lichide, nu . numai prin influența temperaturii și structurii, dar și prin gradul de afinitate cu alte corpuri, adică (după Avogadro) prin caracterul lor electrochimic. Avogadro spune: cu cât este mai mare volumul specific (§ 8 și 26) sau distanța atomilor, cu atât este mai electropozitiv corpul, adică, cu atât este mai mare afinitatea lui pentru oxigen.

Comentarii despre adăugarea de 2j la volumul principal

Dacă noi. urmându-l pe Gerard și Laurent și recunoscând teoria electrochimică ca fiind de prisos pentru progresul chimiei, nu ne gândim deloc prin aceasta să negăm un anumit acord între ordinea galvano-excitatorie a corpurilor și ordinea lor în funcție de afinitate, așa cum este imposibil. a nega o anumită relație între indicele de refracție și densitate, între numărul de acțiuni și forma cristalină etc. Prin aceasta nu vrem să spunem că ordinea și afinitățile electro-excitatorii sunt constante și identice; mai ales că atât ordinea afinității cât și ordinea excitației electrice sunt modificate de multe circumstanțe. De exemplu, Watston * a arătat că locul ocupat de argilă în seria de metale în ceea ce privește excitabilitatea lor variază în funcție de ce fel de acid a fost folosit. Dacă luăm acid sulfuric, atunci

[180] + Zn, Cd, Sn, Fe, Al, Cu, Pt - Dacă luăm acid azotic, {atunci}

+ Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Al—

Dacă este sărat, atunci

+ Zn, Cd, Al, Sn, Pb, Fe, Cu, Pt —

Dacă potasiu caustic, {atunci}

+ Zn, Al, Cd, Sn, Pb, Fe, Cu, Pt —

De asemenea, se știe că ordinea afinității este schimbată din foarte multe motive. Mai mult, nu cunoaștem deloc locul ocupat de multe corpuri simple în raport cu excitația electrică (de exemplu, O, H, Cl, S, Si) și nu cunoaștem gradul de afinitate al anumitor corpuri între ele. (de exemplu, Fe și Cu, Cu și Pt, H la Fe, Si la Au) și, prin urmare, nu putem da o ordine generală a corpurilor nici în termeni de excitabilitate electrică, nici în termeni de afinitate. Și nu avem dreptul să umplem deficiențele dintr-o comandă cu alta, așa cum a făcut Berzelius, pentru că ambele comenzi nu sunt întotdeauna exact consecvente. Astfel, de exemplu, ordinea corpurilor în funcție de afinitatea lor pentru oxigen, conform investigațiilor lui Thomson (nota în § II) și alții, este

Ag, Cu, Pb, Fe, Zn,

iar ordinea este excitatoare electric

Ag, Cu, Fe, Pb, Zn.

Ca o consecință a tuturor acestor lucruri, credem că este nevoie de o comparație separată a corpurilor în funcție de afinitate și excitație electrică, ceea ce nu a fost făcut de Avogadro, care credea că ordinea corpurilor în funcție de afinitate și electro [181] excitabilitate este în concordanță cu ordinea corpurilor în funcție de mărimea volumelor lor specifice de particule. Avogadro a numit o particulă o parte a corpului care este un multiplu al cotei, motiv pentru care volumul particulei, conform lui Avogadro, este într-un raport simplu la volumul cotei.

*Wheatstone. Arc. d. știință. fiz. et natur., 1855, Août. p. 350.

Volumul particulelor conform Avoga-dro

Ordinea corpurilor după Berzelius V

Volumul particulei conform Avo-gadro-V împărțit la

sulf . 58112 **
Clorul.... . 3348'
Brom.... . 3108
Iod . 321,38
Fosfor. . . . 4298
Carbon. . . . 21.16-2
Aur.... . 127.12
Iridiu. . . . 56,71
Platină. . . . 58,41
Mercur.... . 85,2 ***1
Argint 1282
Cupru . 44,7-2
Tinichea.... . 1001
Conduce 1141
Nikkel. . . . 42,4-2
Fier 44,8-2
Zinc.... . 55V2
sodiu. . . . 3042
Potasiu.... . 5614

Ordinea corpurilor din acest volum

48	5
41	3
39	1
40	2
54	6
42	4
63,5	9
56,7	7
58,4	8
85,2	12
64	10
89,4	13
100	15
114	17
84,8	I
89,6	14
110	16
151	18
140	19

[182] Să comparăm acum, pentru a verifica ideea lui Avogadro, volumele particulelor sale cu adevărata ordine a corpurilor în funcție de afinitate și excitabilitate (așa cum au arătat experimentele). Cele mai comune metale din toate manualele sunt aranjate după cum urmează:

-4-Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, C,—

iar volumul particulelor este:

118****, 114, 100, 90, 89, 64, 63.5, 68, 42.

* Am luat volumul particulei de sulf, judecând după vapori. OH \u003d bX pentru volumul acțiunii și, prin urmare, particula Avogadra \u003d i / 2 acțiuni. Același lucru este valabil și pentru fosfor.

** Am indicat aici ordinea adevărată, care ar trebui să fie în ceea ce privește volumul particulei, și nu cea acceptată de Avogadro, ghidată de foarte multe ori de date incorecte în indicațiile de greutate specifică.

*** Volumul specific de mercur solid.

**** Volumul specific al unei particule de Zn pur = 110, dar pentru excitația curentă

408

zincul comercializabil este întotdeauna utilizat, iar volumul său \u003d θ \u003d 59,0, adică volumul

37*

Aceste date dau un preț mare descoperirii lui Avogadro. Bunsen * *, investigând metalele ușoare, dă următoarea ordine a excitației curentului galvanic:

-|- Ka, Na, Li, Ca, Sr, Mg, —

volumul particulelor lor este:

140, 152, 136, 158, 107, 88.

Prin urmare, potasiul, calciul și sodiul nu se potrivesc cu regula Avogadro. Rețineți, totuși, că observarea greutății specifice a fiecăruia dintre aceste metale a fost efectuată o singură dată și, în plus, [183] foarte dificilă, precum și studiul forței lor electro-excitatorii și a ponderii lor. În toate acestea, există încă multe care nu sunt în întregime exacte, ceea ce ne permite să sperăm la rezultate mai bune cu un studiu mai precis. Cu toate acestea, chiar și acum, la o

privire generală, se poate vedea acordul dintre mărimea volumelor specifice de particule (conform lui Avogadro) și ordinea excitației electrice. Micile digresiuni nu ne vor surprinde atunci când ne amintim că însăși ordinea corpurilor în ceea ce privește excitabilitatea electrică este variabilă într-o oarecare măsură. Să ne întoarcem acum la relația dintre ordinea afinității și ordinea corpurilor în ceea ce privește volumul**.

Cu cea mai mare precizie, puterea afinității este măsurată prin cantitatea de căldură eliberată în timpul unei combinații chimice, așa cum arată numeroasele lucrări ale lui Favre, Zilberman, Wood și în special cea mai recentă lucrare a lui Thomson (vezi nota din § II). Puterea de afinitate (Maas der Affinitât) a argintului pentru oxigen, conform lui Thomson, = 316, -Hg la 0 = 597, Cu la 0 = 2394, Pb la 0 = 3396, H la 0 = 3626, Fé la .0 = 4131, Zn la 0 \u003d 5366. Numerele date de noi arată numărul de unități de căldură care sunt separate atunci când corpurile de mai sus sunt combinate. Ordinea lor arată, printre altele, care metale pot descompune oxizii altor metale. Zincul și fierul descompun apa, ceea ce nici plumbul, nici cuprul și nici mercurul nu o pot face.

Dacă comparăm această ordine cu ordinea corpurilor în ceea ce privește volumul particulelor lor, atunci nu vom vedea un astfel de acord[184] așa cum am văzut pentru ordinea electroexcitatoare:

După afinitate pentru oxigen: Ag', Hg, Cu, Pb, Fe, Zn.

După volumul particulelor: 64, 85, 89, 114, 90, 110.

particule \u003d 118., Diferența dintre volumele ambelor zinc este foarte importantă aici, mai ales că zincul pur și cel comercial acționează complet diferit atât în raport cu acizii, cât și în raport cu excitația electrică.

* Bunsen. Lieb. Anri, XCIV-109, 1855.

** {Tipărit: „la raportul dintre ordinea afinității și ordinea corpurilor în funcție de volum”.} ' ' ·

Să nu fim surprinși de acest dezacord, amintindu-ne toată variabilitatea puterii afinității. Astfel, aceleași investigații ale lui Thomson au arătat că pentru aceste corpuri ordinea afinității se modifică atunci când sunt aduse în contact cu apa. Dacă luăm un alt atribut fizic ca măsură a afinității, obținem totuși un rezultat negativ. Solubilitatea sau formarea unui precipitat nu pot fi luate ca măsură de afinitate, mai ales după ce Gladstone * a demonstrat prin experimente excelente valabilitatea legii lui Bertole. Cook**, la sfatul lui Becquerel, a determinat puterea de afinitate prin puterea curentului necesar descompunerii oxidului. Marignac a arătat caracterul arbitrar al acestei ipoteze, pe care se bazează întreaga metodă, adică

ipoteza că puterea afinității a două corpuri este direct proporțională cu curentul necesar pentru a le separa. Ordinea găsită de Cook este următoarea: dacă luăm ca 1 diferența de afinitate a oxigenului pentru zinc și cupru, atunci afinitatea oxigenului pentru K = 3,13, [185] Na = 2,91, H = 2,36, Zn = 2,23 , Fe = 1,85, Sn = 1,75, Pb = 1,70, Bi = 1,29, Sb = 1,29, Cu = 1,25. Ag -0,85. Această ordine corespunde aproape complet cu ordinea dată de Thomson, Favre și Zilberman pentru afinitatea metalelor pentru oxigenul în contact cu apa, adică nu este de acord cu ordinea corpurilor în ceea ce privește volumul particulelor. De aceea, nu putem judeca afinitatea din volume, așa cum face Avogadro, nu putem confunda (cum fac electrochimiștii) ordinea afinității pentru oxigen cu ordinea excitabilității electrice. Prima diferă semnificativ de ordinea corpurilor în ceea ce privește volumul, cea din urmă fiind foarte asemănătoare. Avogadro, aderând la doctrina electrochimică, din excelentele sale principii, care constituie adevărata dobândire a științei, a dedus consecințe foarte neplauzibile. (pag. 660)

La ext. 3j. La congresul de la Karlsruhe, s-a dezvăluit în mod clar nevoia urgentă de a dezvolta a patra „parte a materiei” - raporturile în greutatea atomilor elementelor. Mendeleev a abordat această „parte” decisivă a materiei și mai devreme, când a studiat volume specifice și izomorfismul asociat acestora (1855-1856), ceea ce l-a condus la concluzia că acestea depind de unitatea materiei și, în cele din urmă, de atomul. greutatea elementelor. Un studiu ulterior (1859-1860) al fenomenelor capilare l-a condus la aceeași concluzie. Dar înainte de congresul de la Karlsruhe, greutățile atomice nu se aflau încă în câmpul vizual al lui Mendeleev cu acea claritate deplină în înțelegerea semnificației lor pentru îndeplinirea programului conturat de el (vezi comentariile

* Gladstone. Călătorie. f. practică. Ghem. 1856, LXVII-1; Philos. Mag. IX-536. Institutul, 1855.

** Google. Philos. Mag. 1851, Août; Arhiva d. știință. fiz. și natural. Geneva XVII-322.

și note de adăugat. Zk), cum s-au ridicat în timpul congresului și după acesta. Trecerea de la greutățile atomice condiționale empirice și chiar deseori arbitrare în mod deliberat la cele adevărate nu a putut decât să îi determine pe chimiști, în special tineri, începători, cum era Mendeleev la acea vreme, să revizuiască întregul stoc de date chimice din punctul de vedere al noului atom. greutăți, numai >.de adevărat. Cât de puternică a avut această revoluție în chimie asupra tuturor chimiștilor, inclusiv asupra lui Mendeleev, poate fi judecată din remarcile pe care le-a făcut Mendeleev în 1889, voi. la aproape 30 de ani de la Congresul de la Karlsruhe. Vorbind despre acele date fără de care ar fi imposibil de descoperit legea periodică, Mendeleev a pus pe primul loc stabilirea adevăratelor valori ale greutăților atomice

(vezi art. 13, pp. 220-211 în volumul principal). După încă 16 ani, în ed. 8 „Fundamentele chimiei” Mendeleev a scris:

[521] [214] „În anii 50, unii luau 0 = 8, alții O = 16, dacă H = 1. Apa pentru prima va fi HO, peroxid de hidrogen HO_2, pentru al doilea, ca și acum, apă H_2O, hidrogen peroxid H_2O_2 sau NO. Confuzia și inconsecvența au prevalat. În 1860, chimiști din întreaga lume s-au adunat la Karlsruhe pentru a ajunge la un acord, uniformitate la congres. Fiind prezent la acest congres, îmi aduc bine aminte cât de mare a fost dezacordul, cum acordul condiționat a fost păzit cu cea mai mare demnitate de luminarii științei și cum atunci adepții lui Gerard, în frunte cu profesorul italian Cannicaro, au realizat cu pasiune consecinţele legii lui Avogadro. Sub dominația libertății științifice (fără ea, știința nu s-ar fi înaintat, s-ar fi pietrificat, ca în Evul Mediu) și cu nevoia simultană de conservatorism științific (fără aceasta, rădăcinile cercetărilor trecute nu ar fi putut da noi roade) * acordul condiționat nu s-a ajuns și nu trebuia să fie realizabil, dar în schimb adevărul sub forma legii Avogadro-Gerard, prin mijlocirea congresului, a primit o circulație mai largă și, la scurt timp după aceea, a supus toate mințile. Apoi noile, așa-numitele greutăți ale atomilor Gérard s-au întărit de la sine, iar din anii 1970 au intrat în uz general.

Este deosebit de important de remarcat faptul că mai devreme (înainte de 1860) ponderile metalelor alcalino-pământoase (Mg, Ga, Sr, Ba) erau considerate la jumătate față de cele adevărate, în timp ce numai greutățile lor atomice reale puteau indica calea către descoperire. a legii periodice.

Dar chiar și mai târziu, în anii 60 ai secolului al XIX-lea, pentru o lungă perioadă de timp fostul echivalent, dar nu adevărat

♦ {Această explicație arată că sub conservatorismul științific Mendeleev înseamnă continuitate în dezvoltarea științei. - Ed.}

greutăți atomice. Chiar în momentul descoperirii legii periodice, Mendeleev a încercat să opereze nu numai cu greutățile atomice adevărate ale acestor elemente, ci și cu vechile lor greutăți echivalente în căutarea unui loc în sistem pentru aceste metale (vezi art. !,</>. 1)

În cartea lui M. N. Mladentsev și V. E. Tișcenko „Dmitri Ivanovici Mendeleev. Viața și opera sa, vol. 1, 1938, conține câteva informații despre congresul în sine și despre participarea lui Mendeleev la lucrările sale. În plus, așa-numitul Jurnal Heidelberg al lui Mendeleev poate servi drept comentariu (vezi Sat. „Moștenirea științifică”, vol. II, ed. Academiei de Științe a URSS, 1951). {pag. 660)

La ext. 4j. Acest articol a fost scris la scurt timp după întoarcerea lui Mendeleev în Rusia din prima sa călătorie în străinătate. A apărut

din munca sa la cartea Chimie organică. La traducerea articolului în rusă, s-a luat în considerare o parte din formularea disponibilă în proiectele brute care au supraviețuit (incomplete).

Pentru prima dată, Mendeleev a început studiul proprietăților compușilor organici în 1856, când a scris teza de master pe volume specifice (adăugarea 2j și 2k). Apoi, în 1858, a efectuat un studiu al acidului sulfuros-enantolic, ale cărui rezultate au fost raportate lui Fritzsche din Sankt Petersburg. Academia de Științe la 26 noiembrie 1858 și publicată în Chemical Journal, vol. 1, carte. 1, 1859, p. 146-158 şi în Buletinele din Sankt Petersburg. Academia de Științe (în germană). În această lucrare, autorul a încercat să interpreteze rezultatele sale în ceea ce privește studierea proprietăților și transformărilor unui anumit acid din punctul de vedere al teoriei tipurilor a lui Gerard, adică folosind formule „tipice”. Cu toate acestea, această încercare nu a avut succes. În ceea ce privește traducerea în germană a articolului despre acidul sulfuros-enantolic, „Lista lucrărilor mele” spune: „Am primit enanthol aldehidă de la Fritzsche la Academie. Consider în continuare părerea mea despre acid ca fiind aproape de adevăr, deși acum aș exprima-o puțin altfel decât era atunci” (Arhiva, vol. 1, p. 47). Despre acest articol, publicat în limba rusă, se spune: „În ceea ce privește remarca lui Engelhardt, pot spune că ceea ce spune nu a fost nou pentru mine, ci binecunoscut, dar eu, ca și el, am aderat în mod fals la tipurile lui Gerard și apoi au plecat amândoi” (ibid.).

ext. 4j. reprezintă a treia dintre cele patru „părți ale materiei”, al căror studiu a dus la descoperirea și dezvoltarea în profunzime a legii periodice. Această latură a fost compoziția compușilor de elemente asemănătoare sării (sau „formă de compuși”), care a fost parțial subiectul de studiu al ambelor disertații ale lui Mendeleev, în special „izomorfism” (adăugați lj și 1k). Dar ca și în cazul în care a fost studiată dependența forței de coeziune și, parțial, a volumelor specifice de compoziția chimică, așa

în acest caz, Mendeleev s-a referit la compuși organici ca fiind cei care permit ca această dependență să fie dezvăluită într-o formă mai clară și mai simplă. În special, o astfel de alegere a substanțelor organice ca obiect pe care este posibil să se dezvăluie mai bine regularitatea dorită a facilitat formarea conceptului de bază al limitei compușilor chimici, în acest caz compușii de carbon. Când s-a format un astfel de concept pentru o clasă de substanțe (organice), Mendeleev a reușit să-l extindă la o altă clasă de substanțe (anorganice). Pentru a face acest lucru, a fost necesar să se țină cont de specificul acelor și altor substanțe, de originalitatea lor calitativă. Chiar și în lucrarea sa „Despre compoziția compușilor de silice” (adăugarea 2k), Mendeleev a pus întrebarea: care este diferența în compoziția chimică a substanțelor organice (carbonoase) și anorganice (minerale)? Pe lângă prezența unora și absența carbonului în altele, Mendeleev a văzut această diferență în faptul că „compușii de

carbon. . . conțin azot și hidrogen” (§ 104) și că „substanțele organice conțin mulți {atomi} de hidrogen, care sunt înlocuiți în minerale cu metale greu volatile” (§ 121). (Vezi Lucrări, vol. XXV). În acest sens, conceptul de limită în domeniul chimiei organice, Mendeleev a dezvoltat în relație în primul rând cu hidrocarburile (tipul de metan ca limitator, restul ca nesaturat).

Dimpotrivă, transferarea conceptului de limită la chimia anorganică și extinderea acestuia la compușii altor elemente (cu excepția C) a necesitat luarea în considerare a compoziției chimice nu numai a compușilor cu hidrogen ai nemetalelor, ci și a compușilor metalici, printre care oxizi. au fost în primul rând .. Acest lucru a condus la o viziune mai largă asupra conceptului de limită și a formelor compușilor, în special, formele compușilor formatori de sare de hidrogen și oxigen superior (a se vedea art. 4).

Dezvoltarea conceptului de limită a compușilor organici nu a însemnat în niciun caz că Mendeleev a respins în general ideile despre formulele structurale și despre atomicitatea (valența) elementelor.

Adevărata atitudine a lui Mendeleev față de aceste idei a fost dezvăluită într-o serie de remarci pe care le-a făcut în legătură cu principalele întrebări teoretice ale chimiei, în special întrebările de teoria structurală în chimia organică (vezi arhiva Nauchny, vol. I, pp. 703-). 722).

Articolul despre teoria limitelor (add. 4j) a fost scris în legătură cu cartea „Chimie organică” (add. 4k), iar toate prevederile sale principale sunt reflectate în această carte.

Câteva explicații ale istoriei scrierii articolului (add. 4j) sunt cuprinse în notele făcute de Mendeleev în Jurnalul Heidelberg (Scientific Heritage, vol. II, 1951, pp. 148-149).

Un comentariu suplimentar de adăugat. 4j poate servi ca ext. 4k. (pag. 669).

NOTE ȘI COMENTARII PRIVIND ANEXA ÎN VOLUMUL SUPLIMENTAR*

La completări K

Aceste ext. în general există o continuare a ext. J. Fiecare dintre cele patru „fețe ale cazului”, care sunt acoperite în add. separat incluse în add. J, primiți aici iluminare suplimentară, astfel încât ext. 1k suplimentat ext. 1 j, ext. 2k - ext. 2j, ext. Zk - ext. 3j și ext. 4k - ext. 4j. Acest lucru face posibilă urmărirea mai completă și mai profundă a istoriei pregătirii descoperirii legii periodice de către Mendeleev.

La ext. 1 la. Acesta este un rezumat al primei disertații a lui Mendeleev (vezi add. Ij): a fost pregătit pentru publicare în timpul șederii autorului la Odesa și a fost destinat să fie plasat în Notele Societății Mineralogice. Este datată 1 februarie 1856 și a fost scrisă în numele lui S. S. Kutorga (care a supravegheat lucrările mineralogice

ale lui Mendeleev când era student la Institutul Pedagogic Principal). La 22 februarie 1856, G. S. Kutorga l-a informat pe Mendeleev că articolul despre izomorfism a fost primit și a fost supus societății.

Rezumatul în prima sa parte repetă într-o formă concisă începutul disertației. În același timp, secțiunile rezumatului diferă de secțiunile disertației în sine. De exemplu, vedeți comentariile la ext. Ij titlurile primelor patru secțiuni ale disertației.

Secțiunile rezumatului și ale disertației sunt intitulate destul de diferit și nu corespund între ele în ceea ce privește volumul.

* Aceste note și comentarii se fac în completarea acelor lucrări” care sunt date în Secțiunea a III-a a „Indexului bibliografic al lucrărilor lui D. I. Mendeleev despre legea periodică” (vezi pp. 739-745 în volumul principal). În viitor, când ne referim la această secțiune, doar paginile volumului principal și numărul lucrării lui Mendeleev din secțiunea a III-a a Indexului bibliografic vor fi indicate între paranteze în cursive, de exemplu: (vezi Nr. 1, p. 739).).

În special, în rezumat este evidențiată o secțiune specială, care enumeră material experimental cu privire la asemănarea formelor cu o diferență de structură atomică („Fapte”); în secțiunile ulterioare ale rezumatului, se fac referiri la numerele de serie ale acestei secțiuni atunci când este vorba de o explicație teoretică a faptelor relevante sau de confirmarea lor a anumitor poziții teoretice.

Manuscrisul rezumatului este stocat în Muzeul-Arhiva lui Mendeleev de la Universitatea de Stat din Leningrad. A fost descifrat de M. D. Mendeleeva și publicat în vol. XXV, pp. 69-97. La pregătirea acestei ediții, textul rezumatului a fost verificat cu manuscrisul. (Pagina 9)

^Pe marginile manuscrisului față de paragrafe. 4 și 5 din secțiunea VI sunt atribuite cu creion roșu de mâna lui Mendeleev: „Cu_4S și Ag_2S AgS”. (pagina 25)

La nota de subsol 67. Numerele din text între paranteze drepte sunt referințe, primul număr din paranteze indicând numărul notei de subsol.

Numerele din notele de subsol, de exemplu. Will 8, indică numărul notei de subsol la care se face referire. (Pagina 25)

La ext. 2k. Aceasta este ext. preluat din partea nepublicată a tezei de master a lui Mendeleev rămasă în 1856, care consta inițial din două secțiuni (V și VI) și concluzii (secțiunea VII). Ceva mai târziu, între secțiunile VI și VII, autorul a inclus o parte scrisă suplimentară a lucrării dedicată compușilor de silice. Această ediție include, în primul rând, secțiunea V în întregime, datorită importanței sale deosebite pentru înțelegerea modului în care Mendeleev a abordat

descoperirea legii periodice și, în al doilea rând, câteva fragmente din secțiunea despre compușii de siliciu "

În prefața acestui manuscris (vezi vol. XXV, p. 111), Mendeleev indică faptul că acest articol a fost scris la sfârșitul anului 1856, iar la începutul anului 1859 i-au fost aduse modificări minore. El remarcă în continuare că ordinea capitolelor și a paragrafelor este o continuare a celei precedente. Acțiunile (greutățile atomice) sunt indicate în conformitate cu sistemul Gerard, luând o cotă de O \u003d 100, în timp ce volume specifice sunt preluate din tabele tipărite în 1856 în Jurnalul de minerit (a se vedea volumul principal, pp. 646-660 și vol. I, p. 260 -267, 275-311).

„Lista lucrărilor mele” spune: „Disertația, dar nu întregul - doar începutul, s-a angajat să imprime „Jurnalul minier” (editor Lamansky); sfârșitul nu a venit niciodată. Legătura cu [6] este evidentă.”

Manuscrisul este păstrat în Muzeul-Arhiva lui Mendeleev de la Universitatea de Stat din Leningrad. A fost descifrat de M. D. Mendeleeva și publicat abia în 1952 (vol. XXV). La pregătirea acestei ediții, textul plasat aici a fost verificat din nou cu originalul.

Prima pagină a manuscrisului este deteriorată în mai multe locuri. Cuvintele lipsă sunt probabil restaurate de editori și incluse între paranteze.

Pentru câteva informații despre partea nepublicată a lucrării despre anumite „volume, a se vedea cartea lui M. N. Mladentsev și V. E. Tishchenko „Dmitri Ivanovich Mendeleev. Viața și opera sa”, vol. I, 1938. (p. 42)

© În secțiunea V (a se vedea nr. 1, p. 739 în volumul principal) este interesant nu numai să se compare volumele specifice ale compușilor similari, ci și volumele specifice ale compușilor organici (membrii seriei omoloage) și ale compușilor anorganici (elementele aceluiași grup). Aici este pregătită ideea că relațiile dintre omologi și relațiile dintre elementele unui grup natural, cu toată diferența și originalitatea lor, sunt într-un fel similare între ele. Mendeleev a revenit mai târziu la această idee de mai multe ori când a prezentat legea periodică pe care a descoperit-o, arătând asemănările și deosebirile care există între omologi, pe de o parte, și elementele incluse în grupuri naturale, pe de altă parte (articolele 2, 7, 13, etc.).).

Cele trei fotocopii date aici (vezi f. 16, 17 și 18) se referă la o perioadă ulterioară (până în vara lui 1869), când, la scurt timp după descoperirea legii periodice, Mendeleev s-a orientat către calculul volumelor atomice ca periodic funcția fizică a greutăților atomice ale elementelor . Totodată, a folosit pe scară largă datele faptice culese în lucrarea sa de master, precum și generalizările conținute în aceasta

privind volumele atomice ale elementelor similare și compușii acestora. Pe 'F. 16 reflectă modul în care Mendeleev a calculat pentru art. 3 date despre metale alcaline, alcalino-pământoase, despre familia fierului și elementele adiacente; pe 'F. 17 - același lucru pentru elementele rămase. Majoritatea datelor sunt preluate din disertația din 1856, cu unele date rafinate: de exemplu, pentru Na în disertație, a fost adoptată greutatea specifică medie = 0,95, dar acum Mendeleev ia o mai precisă = 0,97, conform definiției lui Gay-Lussac și Tepar, care au dat în disertație (vezi add. 2j). Sunt reintroduse multe date care lipseau în 1856: pentru Ce, Zc, Ta, Th, V, ca să nu mai vorbim de elementele descoperite în anii 60 - In, Tl, Rb.

Pe 'F. 18 arată cum Mendeleev a aranjat apoi datele nou obținute pentru volume atomice într-o singură serie secvențială în funcție de greutățile atomice ale elementelor. Acesta pare a fi singurul document (1869) în care elementele sunt enumerate succesiv, unul după altul, după greutatea lor atomică (cf. v. 2, p. 18 în volumul principal). În alte cazuri, elementele sunt aranjate în grupuri, așa cum, în special, se poate observa din f. 16 și 17.

F. specificat. 16, 17 și 18 sunt plasate aici pentru a arăta cum Mendeleev și-a folosit lucrarea anterioară, care a compilat

„a doua parte a problemei”, odată cu dezvoltarea ulterioară a legii periodice, (p. 42)

© La următoarea secțiune VI - „Modificări în volume specifice în timpul reacțiilor chimice” (vezi Nr. 3, p. 739 în volumul principal) se face o notă: „Majoritatea celor afirmate în acest capitol au fost transmise la ședința din 29 ianuarie (10 februarie), 1858. Academia de Științe din Sankt Petersburg și publicat în Bullet. d. clasă. Fiz. Math și Melanges phys. et chim., III. 1020” (vol. XXV, p. 148).

„Lista lucrărilor mele” indică legătura dintre această lucrare publicată, care este enumerată acolo la Nr. 6, cu teza de master, care este trecută în „Lista” la Nr. 5; despre articolul în sine, se spune: „Aici este conținut! esența a ceea ce este cuprins în partea a 2-a (nepublicată) a tezei mele de master [5]”. (Arhiva, vol. 1, pp. 45-46). (Pagina 89)

© Penultima secțiune (partea a treia a disertației) este intitulată „Despre compoziția compușilor de siliciu” (vezi nr. 2, p. 739 în volumul principal). Această * parte a fost susținută (pentru titlul de Privatdozent) sub titlul „Structura compușilor de silice”; aparent, în legătură cu aceasta, pe prima pagină a manuscrisului au apărut cuvintele (barcate ulterior): „Structură”;. „Volume specifice de compuși de silice”.

Pe aceeași pagină s-a făcut o notă: „Articolul propus a fost scris în octombrie 1856. A servit drept final al articolului „Volume specifice”

publicat în același an în Jurnalul de minerit. Din cauza unor împrejurări independente de voința mea, nu a fost publicată în această revistă, deși a fost înaintată editorilor săi împreună cu continuarea promisă a Volumelor specifice (Vol. XXV, p. 175).

În consecință, această parte (a 3-a) a lucrării a fost scrisă după susținerea tezei de master, care a avut loc la 9 septembrie 1856.

În 1864, Mendeleev a publicat un scurt extras din această parte a disertației sale în Enciclopedia tehnică (Numărul 4, „Producția de sticlă”), în secțiunea „Partea teoretică a producției de sticlă” („Despre compoziția chimică și structura compușilor de siliciu”). (vezi Arhiva, v. 1, p. 51). Acest extras este inclus în Vol. XVII, pp. 59-73. Această ediție include câteva fragmente din partea a 3-a a disertației referitoare la problema asemănărilor și diferențelor dintre siliciu (unul dintre cele mai comune elemente în substanțele minerale, anorganice) și carbon (elementul principal al substanțelor organice). În acest sens, de interes deosebit sunt acele locuri din această parte a lucrării în care se discută problema formulei silicei, asemănarea sa cu CO_2 și diferența sa față de CO_2. Acest lucru este direct legat de întrebarea privind valoarea greutății atomice a siliciului: dacă se dovedește că silicea are formula SiO, atunci Si = 14, dacă - SiO_2, atunci Si = 28, dacă - SiO_3, atunci

Si = 42 (la 0 = 16, H = 1) sau, respectiv, Si = 7, Si = 14 și Si = 21 (la 0 = 8, H = 1). Rezolvarea acestei probleme în sensul recunoașterii SiO_2 ca formula silicei, din care rezultă că Si = 28 (la 0 = 16, H = 1), a contribuit la elucidarea adevăratelor relații dintre Si și alți membri ai viitorul grup IV în sistemul natural de elemente, în special - cu carbon. Astfel, în acest moment, s-au făcut pregătiri pentru descoperirea legii periodice, deoarece au fost relevate conexiunile reale dintre elementele din cadrul grupurilor naturale individuale. {pag. 89)

La ext. Zk. (vezi nr. 4, p. 740 în volumul principal). Articolul din care sunt plasate aici fragmente a fost scris de Mendeleev în timpul unei călătorii de afaceri în străinătate la Heidelberg (în 1859-1860) și publicat în Mining Journal, partea 1, 1860, pp. 365-381 și pp. 557-582 și în Jurnalul de Chimie.

În această ediție, paginile sunt citate conform Jurnalului Minier.

Articolul realizează practic intenția lui Mendeleev, exprimată de el în prima sa disertație (vezi add. lj), de a afla dependența unui număr de proprietăți fizice și chimice de forța de coeziune; aceasta din urmă (sub formă de „parțială”, adică coeziune moleculară), la rândul său, se dovedește a fi dependentă de greutatea particulei (adică de greutatea moleculară); dar întrucât greutatea unei particule este formată din „unitățile” atomilor ei constitutivi (adică din greutățile atomice ale elementelor), atunci, în esență, în acest studiu, a fost vorba de

elucidarea dependenței unui număr de proprietăți fizice și chimice (prin presupusa lor dependență de forța de coeziune) în cele din urmă de greutățile atomice ale elementelor, deși autorul însuși nici atunci nu a formulat această poziție într-o formă clară. În acest caz, s-a constatat o schimbare consistentă a forței de coeziune a compușilor similari, în funcție de creșterea treptată a greutății parțiale (pentru membrii seriei omoloage de compuși organici), așa cum s-a observat în teza de master cu privire la volumele specifice ale compuşilor similari.

Astfel, această lucrare este o continuare directă a primelor două disertații; Wei a dezvăluit într-o măsură și mai mare ideea de bază care se dezvoltase la Mendeleev, chiar și în perioada lucrării sale asupra acestor disertații, de a găsi cauza chimiei în proprietățile mecanice ale substanțelor și, în special, în mecanica particulelor. Dificultățile cercetării și eșecurile care l-au întâmpinat pe Mendeleev în calea soluționării acestei probleme, legate de alegerea forței de coeziune ca proprietate definitorie a unei substanțe, nu au subminat încrederea omului de știință în validitatea ideii generale că iar proprietățile chimice ale unei substanțe depind de o proprietate mai fundamentală, care este de natură mecanică. Respingând alegerea legăturii ca atare proprietate, Mendeleev a început să caute o alta, pe care să o poată lua drept principală, fundamentală.

Deja la începutul anilor 60 ai secolului al XIX-lea. el ia greutatea parțială (moleculară) ca principală, ceea ce mai târziu îl face să aleagă greutatea atomică ca proprietate fundamentală a elementului.

Faptul că coeziunea parțială, ca proprietate specifică pentru fiecare* substanță, care poate fi comparată cu o proprietate similară a altor substanțe, depinde direct de greutatea particulelor, a contribuit la faptul că Mendeleev și-a îndepărtat curând atenția de la studiul fenomene capilare la. studiul greutăților atomice și al altor proprietăți ale elementelor.

Ca o continuare directă a liniei care a fost definită în teza de master, Mendeleev în 1859-1861. explorează și rezolvă o serie de probleme generale legate de elementele chimice și compușii acestora de pe material. chimia organică, deoarece în acest domeniu variabilitatea proprietăților unei substanțe în funcție de compoziția și greutatea particulei apare într-o formă mai clară și mai precisă cantitativ decât în chimia anorganică, unde nu există asemenea serii omologice ca în chimia organică, cu o diferență omologică constantă $CH2 = 14$ Prin urmare, Mendeleev conduce studiul proprietăților fizice (volume specifice, forțe de coeziune) în așa fel încât să stabilească mai întâi o succesiune în modificarea proprietății corespunzătoare asupra unui obiect care îi este mai clar (substanțe organice). , în special omologi), iar apoi, studiind compuși anorganici similari, dezvăluie asemănarea și diferențele în modificarea proprietăților lor cu modificarea „acțiunilor” acestora. După aceea, atenția lui Mendeleev s-

a mutat către compușii anorganici, unde sunt studiate relații mai complexe, complicate și mai puțin studiate decât în cazul substanțelor organice. Dar, în acest caz, din mai multe motive, Mendeleev și-a întrerupt activitatea asupra fenomenelor capilare înainte de a reuși să ajungă la studiul relațiilor dintre proprietățile compușilor anorganici.

S-au păstrat documente care mărturisesc unde și cum și-a asumat Mendeleev în 1859-1861. găsi o soluție la problema esenței și cauzei fenomenelor chimice, legându-le cu fenomenele mecanice. La mijlocul lui decembrie 1860, pe când se afla în Germania, Mendeleev a scris două scrisori (una către Facultatea de Fizică și Matematică a Universității din Sankt Petersburg și cealaltă către Administratorul districtului Sankt Petersburg) cu o cerere de prelungire a călătoriei în străinătate. Prima scrisoare spunea:

„Convins de identitatea forței afinității chimice cu forța de coeziune și încrezător că o soluție completă a întrebărilor despre cauzele reacțiilor chimice nu poate fi făcută fără a cunoaște magnitudinea coeziunii moleculare, am ales această zonă atât de puțin tratată ca mea specialitate” (citat din cartea lui M. N. Mladentsev și V. E. Tișcenko- Dmitri Ivanovici Mendeleev, Viața și opera sa, vol. I, 1938, p. 223).

A doua scrisoare spunea:

„Materia mea principală este chimia fizică. Chiar și Newton era convins că cauza reacțiilor chimice constă în simpla atracție moleculară, care determină coeziunea și un fenomen similar în mecanică.

Strălucirea descoperirilor pur chimice a făcut din chimia modernă o știință cu totul specială, smulgând-o de la fizică și mecanică, dar trebuie să vină, fără îndoială, vremea când afinitatea chimică va fi considerată ca un fenomen mecanic, așa cum a sosit deja timpul ca noi să considera lumina si caldura drept fenomene similare. Mi-am ales ca specialitate acele întrebări, a căror soluție poate grăbi de data aceasta, mai ales că astfel de studii, în ciuda noutății, reprezintă și o multitudine de interese private la fiecare pas. Din multe motive, a trebuit ales primul subiect de studiu - determinarea coeziunii compușilor chimici, adică studiul capilarității, densității și expansiunii corpurilor ”(citat din aceeași carte, p. 226).

Aici este planificat un întreg program de cercetare științifică. Ar putea fi implementat cu succes numai dacă atenția lui Mendeleev ar fi mutată de la forțele de coeziune la greutățile atomice ale elementelor. Mendeleev a început să studieze greutățile atomice la începutul anilor 1960. Rezultatul implementării programului conturat de Mendeleev în 1860 în această direcție a fost descoperirea legii periodice în 1869 (articolul 2).

Din articolul despre legăturile parțiale sunt plasate aici doar locurile legate de linia de dezvoltare a lucrării științifice a lui Mendeleev care l-a condus la descoperirea legii periodice. O altă linie de dezvoltare a gândirii creatoare a lui Mendeleev, pornind din aceeași lucrare, a condus la descoperirea temperaturii critice („punct de fierbere absolut”, pe care mai târziu Mendeleev a început să-l numească „punct de fierbere absolut”). (Vezi Arhiva, vol. I, p. 46). Mendeleev a publicat rezultatele cercetărilor sale în germană („Über die Molecularcohãsion einiger organischen Flüssigkeiten”) și în franceză („Sur la cohésion moléculaire”) (vezi ibid., pp. 46 și 47).

Articolul lui Mendeleev „Despre aderența anumitor lichide și despre relația adeziunii parțiale la reacțiile chimice”, a fost publicat în Jurnalul Miner, nr. 8, 1860, pp. 191-221 și în Jurnalul Chimic de N. Sokolov și A. Engelhardt, vol. 4, cartea . 2, 1860, p. 65-95.

Câteva informații despre ext. Zk poate fi găsit în cartea lui M. N. Mladentsev și V. E. Tișcenko „Dmitri Ivanovici Mendeleev. Viața și opera sa”, vol. I, 1938 și în Patrimoniul științific, vol. II, 1951, care conține „Jurnalul Heidelberg”, pe care Mendeleev l-a păstrat de la sfârșitul anului 1860 până în primăvara anului 1862 (P. 94)

Note la anexele 3k și 4k din acest volum

Până la p. 380. Valoarea lui 2 F este egală cu a2 · dg, sau produsul greutății specifice prin coeficientul de aderență, care, după Mendeleev, este o măsură a aderenței. (Pagina 94)

La ext. 4k. (vezi nr. 5, p. 740 în volumul principal). Despre ed. 1 din „Chimie organică” (1861) din „Lista lucrărilor mele” spune: „Acest curs a fost scris de mine mai ales în vara anului 1861 pe baza a ceea ce le-am citit la acea vreme studenților universitari. . .; aici se investește mult din independent, deși esența este, desigur, o compilație” (Arhiva, vol. I, p. 50). Cartea a primit Premiul Demidov.

Scrierea cărții a fost însoțită de pregătirea unui program pentru un curs tipărit de Chimie Organică (iulie 1861), care a fost tipărit la tipar. „Beneficiul public” pe patru pagini. În ed. 2 cărți de corecții, puțin s-a făcut (vezi Arhiva, vol. I, p. 98).

Pe lângă interesul general pe care îl reprezintă această carte, ca primul manual original de chimie organică în limba rusă („Introducere” de A. M. Butlerov a fost publicată mai târziu, în 1864-1866), ea reflectă unele dintre acele evoluții „laturi ale materiei”. dintre care a dus la descoperirea legii periodice. În consecință, aici sunt făcute extrase din această carte. Există în esență două astfel de „părți ale materiei” în el: formele compușilor („teoria limitelor”) și greutățile atomice.

Formelor compușilor li se acordă mult spațiu în carte, în special în legătură cu luarea în considerare a hidrogenilor carbonați și a compușilor organometalici (Capitolul 8). Tocmai în legătură cu acestea,

în același capitol, este luată în considerare teoria limitelor, a cărei prezentare este o dezvoltare a ext. 4j. Folosind exemplul compușilor organometalici, autorul începe să ia în considerare compușii limitatori ai unui număr de metale; el abordează în teoria sa îmbrățișând compuși deja anorganici precum compușii cu hidrogen superior ai elementelor, care într-o anumită măsură se apropie de compușii organometalici ai acelorași elemente.

Greutățile atomice din carte sunt încă folosite în vechile greutăți Gerard, deși cartea a fost scrisă după congresul de chimie din 1860 (vezi add. 3k). În acest sens, pentru Si, Ca, Ba, Fe, Zn, Sn, Pb, Cu, Hg și Pt, la pagina IV a cărții sunt indicate jumătate din cote față de greutățile atomice adevărate În acest sens, în toate formulele dintre compușii acestor metale include o cotă dublă a elementului corespunzător; de exemplu, compoziția clorurii de siliciu este indicată ca Si_2Cl_4 în loc de $SiCl_4$, ca în realitate. La pagina VI, observând această împrejurare, autorul explică de ce nu a îndrăznit să introducă noi greutăți atomice (adevărate) pentru elementele indicate în cartea sa.

În carte, mai clar decât oricând, se formulează viziunea generală a lui Mendeleev asupra cauzei fenomenelor chimice, care, potrivit

această vedere}, în proprietățile fizice și mecanice ale particulelor. În același timp, a fost deja luată în considerare și experiența negativă a găsirii acestei cauze în forța de coeziune. Dimpotrivă, forța de coeziune în sine, precum și alte proprietăți fizice ale unei substanțe, sunt considerate a fi determinate de greutatea și compoziția moleculelor. Dintr-o astfel de vedere, mai rămâne doar un pas până la recunoașterea faptului că, deoarece greutatea și compoziția particulelor, la rândul lor, sunt determinate de greutatea atomică și de numărul de atomi ale elementelor conținute în ele, atunci, în Analiza finală, este necesar să se recunoască dependența proprietăților enumerate mai sus de greutățile atomice.

În perioada 1860-1863 (timpul scurs între congresul de la Karlsruhe și publicarea ed. 2 de Chimie organică), s-au făcut descoperiri remarcabile în domeniul chimiei anorganice: Kirchhoff și Bunsen (1860-1861) utilizând cele dezvoltate. analiza lor spectrală a descoperit Rb și Cs; în același mod, Crookes și Lamy (1861) au descoperit T1, iar Reich și Richter (1863) - In.

Dacă primele două metale (Rb și Cs) au fost identificate în curând ca analogi ai K (adică ca metale alcaline), atunci în ceea ce privește celelalte două (T1 și In), întrebarea a rămas neclară. Se pare că T1 (judecând după oxidul său T12O) aparține metalelor alcaline, iar In (a căror oxizi li s-a atribuit formula InO) este un analog al Cd și Zn. Mai târziu, aceste opinii au fost reflectate în ed. 1 Fundamentele chimiei. Deoarece descoperirea acestor metale nu a afectat domeniul

chimiei organice la acea vreme, nu s-a spus nimic despre ele în ambele ediții ale cărții (1861 și 1863).

Recenzii despre ed. 1 cărți au fost publicate în Knizhny Vestnik, nr. 20, 1861, pp. 308-309, și în Zeitschrift fur Chemie, B. V, 1862, S. 271-276 (semnat: F. Beilstein). Recenzia ed. 2 cărţi au fost plasate în revista Uchitel, nr. 6, 1869, p. 198-199 (semnată: M. Melioransky).

Explicațiile cărții pot servi ca intrări făcute de autor în „Jurnalul Heidelberg" pentru anii 1861-1862. (Moștenirea științifică, vol. I, 1951), precum și prelegerile ulterioare ale lui Mendeleev (1868), publicate în mod litografic (vezi add. 2p). {pag. 97)

La completările L

Aceasta include fragmente din lucrările lui Mendeleev dedicate studiului așa-numiților compuși moleculari și, mai ales, soluțiilor apoase. La prima vedere, poate părea că aceste studii au puțin de-a face cu munca lui Mendeleev asupra legii periodice. Cu toate acestea, nu este cazul: într-o serie de lucrări ale sale (vezi în special art. 7), Mendeleev a subliniat direct necesitatea extinderii legii periodice la domeniul compușilor moleculari, în legătură cu care, în special, un articol special. pe această temă a apărut (vezi Anexa 2]). Legătura cu legea periodică este indicată și de

însăşi structura monografiei „Investigarea soluţiilor apoase după greutatea specifică" (vezi add. 41). Acest lucru este evidențiat și de numeroasele note aspre făcute de Mendeleev în perioada 1869-1871, voi. doar. pe vremea când lucra la legea periodică pe care tocmai o descoperise (vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 285-296, 645-666 etc.).

La completările incluse în ext. L, alăturate direct rezumate ale rapoartelor pe lucrări din același domeniu (vezi ext. It).

Comentariu la ext. L poate servi: articolul „D. I. Mendeleev and the Chemistry* of Complex Compounds" (Journal of Anorganic Chemistry, vol. II, numărul 4, 1957, pp. 719-735) și § 3 al secțiunii III a cărții: B. M. Kɵ dr o v. Analiza filozofică a primelor lucrări ale lui D. I. Mendeleev despre legea periodică, ed. Academia de Științe a URSS, 1959.

La ext. 11 (vezi nr. 6, p. 741 în volumul principal). Iată extrase din teza de doctorat a lui Mendeleev, scrisă în 1864 și susținută în 1865. A fost publicată ca o carte separată („Discurs despre combinația alcoolului cu apă"). {pag. 103)

La ext. 21. Articolul a fost scris în jurul lui noiembrie 1871 în conformitate cu ideea exprimată în art. 7 (vezi nota, la pagina 124 din

volumul principal). În ext. 21 autorul a combinat și dezvoltat cercetările sale anterioare, ale căror rezultate le-a raportat la ședințele Societății Ruse de Chimie (despre compușii amoniac-metali, martie 1870) și al III-lea Congres al Naturaliștilor Ruși (despre apa de cristalizare, august 1871) (vezi add. 2i) ^ Partea principală a textului manuscrisului a fost scrisă (evident, sub dictare) de un copist, iar primele trei pagini au fost editate de autor.

Ideea principală a acestei lucrări este de a combina hidrații și compușii cu apa de cristalizare, pe de o parte, și compuși complecși, pe de altă parte, într-o categorie generală de compuși moleculari, arătându-și subordonarea legii periodice. De aici, o tranziție directă s-ar deschide către acoperirea de către concepte generale a unor astfel de compuși chimici, pe care Mendeleev i-a considerat soluții; rezultatul ar fi o trecere de la hidrați (în mod evident compuși chimici de o anumită compoziție) prin compuși cu apă de cristalizare la soluții (de obicei considerați compuși cu o compoziție nedefinită).

Înregistrările de laborator ale studiilor experimentale pe care Mendeleev le-a efectuat în 1870-1871. peste compuși complecși și compuși cu apă de cristalizare, vor fi incluse în Volumul II al Arhivei Științifice și pot servi drept comentarii la acest apendice.

Manuscris ext. 21 este stocat în Muzeul-Arhiva lui Mendeleev de la Universitatea de Stat din Leningrad; a fost publicat pentru prima dată în 1953 (Arhiva științifică, vol. I), {Pg. 106)

Referirea la Analele lui Poggendorff (vol. 38, 1836, p. 123) se referă la articolul lui Graham „Despre apa ca componentă a sărurilor, în primul rând *

sulfat”, unde Graham face distincția între apa sărată și apa cu sulfat. (Pagina 107)

® Referirea la Erlenmeyer înseamnă articolul acestui chimist din Berichte (vol. II, 1869, p. 289) „Despre apa hidratată”. (Pagina 107)

θ Referirea la Wurtz se referă la corespondența lui Friedel de la Paris, publicată în Berichte (vol. II, 1869, p. 162), care raportează lucrările lui Wurtz privind densitatea vaporilor PCI 5. (P. 108)

θ Referirea la Rathke se referă la articolul acestui chimist, care menționează lucrarea lui Naumann „Despre compoziția compușilor moleculari în formă finită” (Berichte, vol. II, 1869, p. 345), iar Naumann, la rândul său, se referă la lucrarea anterioară a lui Wurtz. (Pagina* 108)

θ Aici Mendeleev a formulat o propoziție foarte importantă conform căreia în lucrarea sa asupra compușilor moleculari, el a căutat să generalizeze tot materialul factual acumulat în acest domeniu, în

special, referitor la informațiile despre apa de cristalizare, ghidat de legea periodică. Pe baza acestei idei, Mendeleev căuta o legătură între hidrați și compuși cu apa de cristalizare. Această împrejurare justifică includerea acestei lucrări în colecția de lucrări a lui Mendeleev conform legii periodice (p. 110).

La miercuri. 19 prezintă o schiță grosieră făcută de Mendeleev înainte de a scrie ext. 21, · care reflectă ideea de aranjare a compușilor cu apă de cristalizare (descrisă ca hidrați) în rânduri conform sistemului periodic de elemente. În alte schițe asemănătoare, cel mai probabil legate de toamna sau începutul iernii anului 1871, Mendeleev a realizat aceeași idee; și aici a încercat să prezinte compuși cu apă de hidratare și cristalizare supuși acelorași raporturi limitative, ca toți compușii chimici ai elementelor, a căror compoziție este determinată de formulele („forme”) compușilor de oxigen superior formatori de sare (vezi Arhiva stiintifica, vol. I, p. 285 -295, mai ales compara 33 si 34). (Pagina 111)

® În ceea ce privește opiniile lui Ken wa, structura și natura compușilor amoniac-metali, Mendeleev a scris în vol. a 3-a ed. 1 „Fundamentele chimiei”: Ph. . . este foarte greu de admis, ceea ce Ken îl propune, astfel încât amoniacul să nu intre, acționând asupra sării, în combinație cu acidul și, prin urmare, consideră că aproape toate astfel de amoniac-metal [cule conțin amide și săruri de amoniu ”(Vol. XIV, p. .313). (Pagina* 110)

q „Prin referire la lucrarea lui Schiff, se pare că se înțelege articolul lui Schiff și Vekhi „Despre cianura de cupru de amoniu” (Annals of Liebig, vol. 138, 1866, p. 24). (Pagina 110)

Referirea la Blomstrand înseamnă probabil articolul acestui chimist din Berichte (vol. II, 1869, p. 202) „Despre studiul compușilor perechi în chimia anorganică”, unde Blomstrand atribuie afinitate polară (pozitivă sau negativă) atomilor și atomilor. grupuri, pe baza cărora derivă următoarea formulă: \u003d (Gl - N H3 - N H3) 2Pt4Gl2. (P. 112) θ Formulând „propoziția principală a acestui articol”, Mendeleev subliniază unitatea a două clase de compuși chimici rupte anterior: complecși și cu apă de cristalizare. Aceștia și alții, fiind de același tip, se supun, după Mendeleev, în același mod legii periodice. Pe 'F. 20 și 21 reflectă modul general în care, după Mendeleev, are loc această subordonare: de exemplu, în seria Na-Gl, hidrații sunt aranjați în așa fel încât mai întâi (de la Na la Si) cu același număr de hidroxili = $(OH)_4$ numărul „suplimentar” H scade de la trei (în $NaOH\ 3H_2O$) la zero (în $Si(OH)_4$), iar apoi (de la Si la C1) numărul de hidroxili crește de la patru (în $Si(OH)_4$) până la șapte (în $Gl(OH)_7$), de aici numărul total de atomi de H conținut în molecula de hidrat, mai întâi

scade secvenţial de la şapte la patru şi apoi creşte la fel de constant de la patru la şapte. Generalizând astfel de fapte, Mendeleev derivă o formulă generală pentru compuși analogi; în același timp, el admite că în timpul formării compușilor cu apa de cristalizare, o parte din atomii de H și O este eliberată sub formă de molecule de apă libere. (pag. 120).

Pe 'F. 20 prezintă „compuși cu apă de cristalizare” ca

N / A)

spus în intrare. Pe 'F. 21 arată că NaOH hidrat ZH2O = IO4 „poate fi H7J

Na) Pt'

reprezintă 1 (OH)θ ca, respectiv, H7J H2

Într-adevăr, aici, în tipul său, compusul complex este direct asemănat cu un compus cu apă de cristalizare, din care, potrivit lui Mendeleev, în mod logic

Pt)

există ^C14 etc.” Viclean-

H2H

urmează posibilitatea de a-l aduce pe primul, prin analogie cu cel de-al doilea, sub legea periodică. (Paginile 118-119)

Poziția exprimată aici că asemănarea calitativă este mai importantă decât cantitativă, dar că chimia de atunci a atribuit un rol primordial

relații încă cantitative, în consonanță cu alte afirmații ale lui Mendeleev pe aceeași problemă. A se vedea, de exemplu, ext. 1c, care precizează că „într-un sistem natural nu se poate favoriza însă asemănarea cantitativă în detrimentul calitativ” (p. 389 în volumul principal); vezi si ext. Zo: „Cunoștințele legate de latura cantitativă a transformărilor chimice sunt cu mult înaintea studiului relațiilor calitative”,

în timp ce legătura dintre aceste două laturi „ar trebui să constituie acel fir, a cărui ghidare îi va scoate pe chimiști din labirintul modernului, deja semnificativ.

dar totuși un stoc de date destul de unilateral.” (Pagina 288 din acest volum). (Pagina 121)

® Există, aparent, în minte acel loc din partea a 2-a ed. 1 „Fundamentele chimiei”, care se referă la compușii sărurilor de cobalt cu apa de cristalizare și amoniac și izomorfismul acestora cu compuși similari sărurilor altor metale. (Pagina 123)

La ext. 31 (vezi nr. 28, p. 744 în volumul principal). Monografia a fost scrisă în iulie-septembrie 1884; tipărit în perioada 1884-1885. în Buletinul Industriei, în suplimentele sale (1884, septembrie, p. 33-48; octombrie, p. 17-32; 1885, februarie, p. 33-48; martie, p. 49-65; mai, p. 65-80; septembrie, pp. 81-112), apoi a apărut ca o ediție separată. În „Lista lucrărilor mele” se spune despre ea: „Articolul nu este terminat, pentru că revista a izbucnit. În nr. 148 (1887), în esență, există aceeași temă, dar de natură mai științifică. A fost foarte bine gândit.” (Arhiva, vol. I, p. 97). Comparând această lucrare cu „Investigarea soluțiilor apoase după greutatea specifică” (add. 41, care corespunde nr. 148 din Vol. I al Arhivei), este ușor de găsit coincidența lor aproape completă. Primele două capitole din ext. 41 sunt intitulate la fel ca ambele capitole din această monografie, unde cap. 1 este datată iulie 1884, iar cap. 2 - septembrie 1884. La 5 decembrie 1885, la o ședință a Departamentului de Chimie a Societății Fizico-Chimice Ruse, Mendeleev a raportat „Despre concluziile cercetării sale privind greutatea specifică a soluțiilor de acid sulfuric” (vol. IV, p. 385). Rezumatul acestui mesaj s-a încheiat astfel: „Prezentarea a fost însoțită de o demonstrație a curbelor menționate în ea, care va fi plasată în al treilea capitol al studiului lui Mendeleev „Dependența gravitației specifice a soluțiilor de compoziție și temperatură”. Două capitole din această lucrare au fost deja tipărite (Buletinul Industriei, 1884 și 1885) ”(Vol. IV, p. 388).

Pomenitul cap. 3 a fost Ch. 3 „Investigații ale soluțiilor apoase după greutatea specifică” (vezi vol. III, p. 101, „Soluții de acid sulfuric”).

Textele citate în această ediție, preluate din această monografie, sunt disponibile și în „Cercetare” (vezi vol. III, p. 2, 12, 46-48). Numai ultima notă majoră este omisă acolo. (Pagina 126)

§ Mai jos este textul omis aici de redactori. Într-o notă de subsol la fraza că „La început, predomină o viziune pur mecanică a soluțiilor”, Mendeleev explică: „Ideea mecanică a naturii soluțiilor le opune compușilor chimici adevărați și provine din principiul general al științei naturale - totul, de la mișcarea soarelui și a stelelor până la structura organismelor, exprimă și subordonată principiilor mecanice, deoarece din vremea lui Galileo și Newton, aceasta a fost principala aspirație a studenților naturii. Dar, fiind perfect legitim, începutul mecanic al înțelegerii soluțiilor face o greșeală fundamentală prin faptul că se opune

soluții cu compuși chimici reali (anumiți), în timp ce aceștia din urmă trebuie să fie supuși și principiilor mecanice și, prin urmare, trebuie

discutați în egală măsură împreună cu soluțiile, deoarece ici și colo principiile constitutive sunt la fel de invizibile ca și mici din punct de vedere molecular. {pag. 127)

La ext. 41 (vezi nr. 31, p. 744 în volumul principal). Cartea din care ext. 41, constă dintr-o prefață din octombrie 1887, nouă capitole, dintre care cap. III este datată martie 1887, cap. IV - 15 mai, cap. V - 22 mai, cap. VI—iunie, cap. VII - iulie, cap. VIII și IX - octombrie a aceluiași an. „Lista lucrărilor mele” despre această carte spune: „Acesta este unul dintre studiile care m-a costat cel mai mult muncă, dar este destul de plictisitor. Din asta, moda s-a născut parțial, dacă pot să spun așa, pentru soluții. Gândurile mele din tinerețe erau în același loc, unde aici și unde acum - nu există nicio linie /] între aceste fenomene și cele pur chimice. Mă bucur că am putut să le spun destul de clar aici. Și mă bucur că i-am dedicat-o mamei, căreia îi datorez totul” (Arhiva, vol. I, pp. 75-76). În „Note biografice despre D. I. Mendeleev” autorul a scris: „Cartea „Investigarea soluțiilor apoase” este rezultatul unei mari lucrări din anii trecuți. Invidia lui Ostwald a avut o mare influență aici, dar se va cădea” (Arhiva, vol. I, p. 21).

Această ediție a acestei cărți include doar câteva extrase referitoare la legea periodică în general și relația acesteia cu studiul soluțiilor apoase în special.

O analiză comparativă a studiului datelor privind solubilitatea alcalinelor, acizilor și în special sărurilor este asociată cu legea periodică. Se poate spune că întreaga „Cercetare” (add. 41) este o încercare de a acoperi decalajul de la compușii chimici obișnuiți prin legea transparentă la soluții apoase (compuși nedeterminați), așa cum a intenționat să facă Mendeleev încă din 1871 (vezi art. . 7, p. 124 în volumul principal). Un astfel de apaliz este pregătit deja în cap. I „Cercetare”, în special în tabelul de mai sus al solubilității sărurilor conform Krömers (vezi add. 41, pp. 15-16).

În cap. V „Cercetarea” compară solubilitatea Li HO, Na HO și KNO și se încearcă să se găsească, mai bine spus, să se simtă dependența acestor proprietăți de greutatea sau masa particulelor lor sau de volumele lor specifice (adăugați . 41, p. 333).

În cap. VI, luarea în considerare a materialului se realizează în așa fel încât HNO_3 să fie urmat de H_3PO_4 și H_3AsCH, la fel ca în gr. V al sistemului periodic este urmat de N urmat de P și apoi de As. O analiză comparativă a proprietăților acizilor nitric și fesferic oferă motive pentru a concluziona că „în sp. volume de soluții slabe, unde individualitatea corpurilor dizolvate este ascunsă, apare acel principiu comun,

conform căreia dependența densităților soluțiilor de greutatea parțială sau echivalentă devine evidentă” (Vol. III, p. 322). Totuși, aici, ca

și aproape peste tot, autorul constată insuficiența datelor experimentale pentru a face o generalizare suficient de fundamentată: „Este nevoie de multe și variate cazuri pentru stabilirea oricăror principii generale și ferme” (vol. III, p. 323).).

În plus, H2SO3 este comparat cu H2SeO3, iar această comparație se bazează pe faptul că S și Se sunt analogi: „Din analogii acidului sulfuros, pentru selenos -H2SeO3 este cunoscut”, etc. (vol. III, p. 330), iar după aceasta dă date pentru analogii incompleti ai S, pentru Cr și W (adică pentru CrO3 și WO3 (add. 41, p. 375).

Ch. VII „Investigații” începe cu o prezentare a datelor despre LiCl; este „urmat, ca în seria tipică a sistemului periodic de compuși cloruri (vezi add. 2i, f. 15), „clorura de beriliu BeCl2 (Be = 9,1)” (vol. III, p. 343). În plus, autorul aderă la principiul dispunerii - sărurilor în ordine crescătoare a greutăților atomice ale metalelor, adică principiul prin care este construit întregul sistem periodic: „În seria compușilor metalici, sărurile de amoniu în greutate de metalul trebuie plasat mai devreme Na, K, Mg, etc. ." (Vol. III, p. 344).

În continuare, soluțiile de NaCl sunt urmate, ca în tabelul periodic al compușilor de clorură (f. 15 în volumul principal), „soluții de clorură de magneziu MgCl2 (Mg \u003d 24)” (vol. III, p. 351), iar după ei în aceeași succesiune regulată soluții de „clorură de aluminiu A1C13” (vol. III, p. 354). Același lucru se repetă în continuare când KG1 (vezi add. 41, p. 403) este urmat de „soluții de clorură de calciu” (vol. III, p. 358) și „un studiu comparativ al soluțiilor de MgGl2 și CaCl2” (vol. III, p. 358) III, p. 361), adică o comparație < * similară cu comparația NaCl și KG1 (vezi add. 41, p. 408).

În plus, sărurile clorură ale metalelor alcalino-pământoase sunt comparate între ele și se ajunge la concluzia că curba (parabola) care descrie dependența greutății specifice medii s de compoziția p, în BaCI2 este mai aproape de SrCI2 decât de SrCI2 de CaCI2, la fel cum am văzut pentru soluțiile HJ și HBr față de HG1” (vol. III, p. 365).

Pentru sărurile clorurate ale analogilor completi din rândurile egale gr. II (Ca, Sr, Ba) sunt analogii lor incompleti din serii impare din același grup (Zn, Gd, Hg), LT· [e. din nou, în deplină conformitate cu tabelul periodic al compușilor cloruri (vezi f. 15 în volumul principal). În același timp, datele despre soluțiile de ZnCl2 sunt comparate cu sărurile clorurate ale metalelor alcalino-pământoase și se ajunge la concluzia că a doua derivată a lui s față de p, notată cu litera B, „pentru ZnCl2 este mai mare decât pentru MgGl2 (B = 0,37) și CaCl2 (B = 0, 46), dar mai puțin decât cel al SrCI2 (B = 0,73) și BaCI2 (B = 0,81), ceea ce este în concordanță cu valoarea greutăților atomice ale elementelor sau cu greutatea parțială a sărurile” (vol. III, p. 368).

În plus, „imperfecțiunea datelor” și necesitatea „de a colecta masa existentă de material și de a face posibilă vizualizarea unei imagini generale a relațiilor și a acelor detalii lipsă, a căror dezvoltare poate ajuta la clarificarea chestiunii” (ibid. , p. 369), sunt din nou subliniate. O soluție de $ZnCl_2$ este urmată de soluții de săruri ale analogilor săi (vezi add. 41, pp. 416-417), și apoi soluții de săruri ale elementelor din familia Fe și Mn și Gu alăturate acestora pe ambele părți (adăugarea 41). , p. 420, 424- 426). Ca bază generală pentru o analiză comparativă a soluțiilor de săruri de clorură ale tuturor metalelor, chestiunea „efectului greutății parțiale” servește (a se vedea subsolurile și subsolurile la pp. 377, 379, 381 în vol. III, precum și adăugați 41, p. 425-427).

În aceeași succesiune, corespunzătoare aranjamentului metalelor pe sistemul periodic, sărurile lor de brom și iodură sunt considerate după sărurile lor clorurate (vezi Vol. III, p. 382). Deci, de exemplu, Mendeleev spune: „Pentru a facilita o privire de ansamblu asupra raporturilor compușilor de brom și iod Ga, Sr, Ba și Mg, Zn, Cd, sunt date mai întâi date pentru expansiunea soluțiilor acestor săruri investigate de Kremers. ” (vol. III, p. 388) . S-au făcut comparații de același fel „pentru brom și iod metale alcalino-pământoase” (vol. III, p. 397), iar apoi o comparație generală a sărurilor de brom și iod este dată prin analogie cu clorurile (add. 41, p. 449).

În cap. VIII „Investigațiile” sunt din nou comparate în aceeași succesiune cu cea corespunzătoare tabelului periodic al elementelor, soluții de săruri de oxigen (vezi add. 41, p. 452). Analiza începe cu sărurile de litiu (Li_2SO_4, $LINO_3$), apoi vine „sarea sulf-beril” (vol. III, p. 404), a cărei analiză a proprietăților este dată în comparație cu proprietățile Li_2SO_4 (adăug. 41, p. 454). Soluțiile de sare Na sunt urmate de Mg, Al, apoi K, Ca, urmate de Mn, Fe, Co, Ni, Cu (vezi add. 41, p. 486), iar sărurile de Cu sunt urmate de sărurile de Zn. Astfel, aici se observă o astfel de secvență de luare în considerare a soluțiilor de săruri metalice, care corespunde locației acestor metale în termeni de greutate atomică (adică orizontal în sistemul periodic): Li, Be,. . ., Na, Mg, Al, . . ., K, Ca, . . ., Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

Apoi, din lipsa datelor empirice, o astfel de comparație a sărurilor metalice (pe orizontală) este înlocuită cu compararea acestora pe grupe (adică pe verticală). În primul rând, sunt luate în considerare sărurile de Rb și Cs și se ajunge la concluzia că „ds/dp pentru sărurile sulfat de Rb și Cs este aproape de 80, ca și pentru K_2SO_4, iar dacă există o creștere a trecerii de la K la Rb și Cs, atunci este slab; este mult mai clar pentru sărurile formice și apoi este similar cu creșterea ds/dp la trecerea de la $CaCl_2$ la $SrCl_2$ și $BaCl_2$” (vol. III, p. 436). În continuare, autorul arată că „ne rămâne să luăm în considerare sărurile Sr, Ag, Cd, Ba

și Pb, și vom aranja puținele informații existente în grupuri și, prin urmare, vom începe cu sărurile de argint ”(ibid.).

Astfel, autorul studiază soluțiile apoase de alcalii, acizi și săruri din punctul de vedere al legii periodice; complexitatea relaţiilor fizico-chimice şi insuficienţa datelor empirice nu-i dau posibilitatea de a se exprima mai definitiv, dar tendinţa generală din capitolele V-VIII este de netăgăduit; cu o claritate deosebită, se regăsește în Indexul atașat cărții, care începe cu următoarea explicație: „Corpurile sunt repartizate între elementele metalice. Elementele sunt aranjate în funcție de greutatea lor atomică. Sărurile acizilor minerali sunt indicate cu metale, iar sărurile acizilor organici cu acizi, care sunt date cu carbon ”(Vol. III, p. 464). Urmează secțiuni de index (Vol. III, p. 464-467)l

Hidrogen, H \u003d 1 Cobalt, Co \u003d 58,5
Litiu, Li = 7 Nichel, N1 = 59
Beriliu, Be = 9 Cupru, Cu = 63
Bor, B = 11 Zinc, Zn = 65
Carbon, C \u003d 12 Arsenic, As \u003d 75
Azot, N = 14 Seleniu, Se = 79
Oxigen, 0 = 16B rom, Br = 80
Fluor, F = 19 Rubidiu, Rb = 85
Sodiu, Na = 23 Stronțiu, Sr = 87
Magneziu, Mg = 24 Argint, Ag = 108
Aluminiu, Al = 27 Cadmiu, Cd = 112
Fosfor, P = 31 Staniu, Sn = 117
Sulf, S = 32 Iod, J = 127
Clor, Gl = 35,5 Cesiu, Cs = 133
Potasiu, K = 39 Bariu, Ba = 137
Calciu, Ca = 40 Tungsten, W = 184
X rom, Cr = 52 Mercur, Hg = 200
Mangan, Mη = 55 Plumb, Pb = 208

Recenzii despre „Cercetare” au fost publicate în „Gândirea Rusă”, nr. 2, ed. III, 1888, p. 83-86 și în Bogăția rusească, nr. 10, ed. III, 1888, p. 216-221. (Pagina 129)

La prefață

La pagina IX. Aici se exprimă gânduri care leagă această lucrare cu altele consacrate dreptului periodic, în special cu art. 7, 13 p 14 și ext. 2i. (Pagina 130)

Până la p. X. Gândurile exprimate aici răsună cu cele din Fundamentals of Chemistry, ed. 1 (add. 2b, p. 381 în volumul principal) și ed. 8 (ap. 5h, pp. 598, 600-601 în volumul principal) și ap. Ih și 2h. (Pagina 130)

Pentru a g l . eu

La p. 15. Materialul prezentat aici are o legătură directă cu legea periodică, deoarece solubilitatea sărurilor este considerată în contextul schimbării acesteia în legătură cu înlocuirea, în primul rând, a sării de metal (Li, Na, K sau Mg, Zn, Cd) și, în al doilea rând, un radical acid (Cl, Br, J) în conformitate cu apartenența lor la aceeași grupă naturală. Tranziția de la Li la K, de la Mg la Cd și de la Cl la J corespunde tranziției de la elemente cu greutăți atomice mai mici la elemente cu greutăți atomice mai mari în cadrul aceluiași grup al sistemului periodic (corectat pentru natura tipică a Li) . (Pagina 132)

Pentru a g l. III

Până la p. 13 și 14. (pag. 134)

Până la p. 233. Verificarea practică și confirmarea legii periodice sunt considerate aici în contextul relației dintre adevăr și adevăr, în termenii transformării unei ipoteze în adevăr general acceptat (cf. add. 4h, pp. 589). -590, 593 în volumul principal). (Pagina 134)

Către Ch. VI

Până la p. 369. Mendeleev desemnează prima derivată a greutății specifice d în raport cu p (procentul de substanță dizolvată într-o soluție apoasă în greutate) prin A, a doua derivată prin B. (P. 136)

La p. 375. Autorul exprimă de obicei compoziția soluțiilor apoase în termeni de raporturi moleculare de sare și solvent (apă), în acest caz $WO_3 + 201H_2O$. (Pagina 137)

jK g l. VII

Până la p. 416. Asemănarea sau diferența dintre soluțiile de sare se manifestă prin faptul dacă proprietățile lor studiate (gravitatea specifică) sunt exprimate prin una sau două curbe (parabole). (Pagina 140)

La p. 426. Este o idee remarcabilă să se verifice, cu ajutorul datelor despre soluţiile sărate, corectitudinea determinării valorii greutăţii atomice, în special pentru Be (Vezi art. 13). (pag. 143).

La p. 449. Cf. mai sus de la pp. 424-427. (Pagina 145)

La ext. 51. Această lucrare este o continuare nu numai a celor pe care ® sunt denumite de ea, în special a raportului despre nitrili realizat în 1867 - (vezi vol. VIII, pp. 605-610), ci și a unui număr de alte studii, mai ales adauga.. 21, precum și ext. 2sh. Cu ext. 21 este ext. o idee comună este că există o analogie completă și o echivalență cantitativă între adaosurile directe de amoniac și apă și există o corespondență între compoziția hidraților și a compușilor cu hidrogen;

cu ext. 2sh este ext. conectează ideea de polimerizare a unor substanțe precum nitrilii și fosfamul. Într-un sens mai profund, legătura dintre ext. și ambele denumite mai sus „(add. 21 și 2sh) constă în faptul că în toate cele trei cazuri Mendeleev încearcă să plece din sistemul periodic, în special din locul pe care azotul îl ocupă în el, atunci când rezolvă problema proprietăților, compoziției. și structura compușilor chimici complecși.

Întrebarea ce efect poate avea azotul asupra limitei compușilor organici a fost pusă de Mendeleev încă din 1861 (vezi add. 4j). Prin azot și compușii săi, Mendeleev a făcut o tranziție de la luarea în considerare a compușilor organici la studierea compușilor anorganici din această parte, la care participă azotul cu diferite grade de atomicitate (valență). În următorii ani, Mendeleev s-a orientat în mod repetat la studiul compușilor de azot, iar în 1870-1871. a făcut o serie de rapoarte despre munca sa (unele dintre ele au fost realizate împreună cu I. M. Sechenov). În același timp, a lucrat și la tiocompuși. Aceste lucrări, efectuate după descoperirea legii periodice, au fost realizate pe planul general de elucidare a unor aspecte particulare ale tiparului general, și anume, tocmai acele relații dintre compușii de oxigen superior și hidrogen, care sunt menționate și în această anexă.

Referitor la această lucrare (add. 51), „Lista lucrărilor mele” spune: „O însemnare superficială, nu lipsită de interes istoric” (Arhiva, vol. I, p. 99). Pe lângă JRFHO, conform textului căruia este tipărită aici această notă, a fost publicată într-o traducere germană în Beri. Veg., vol. XXIII, 1890, p. 3464. A fost inclus în vol. XV, p. 599-608. (Pagina 147)

la p. (Pagina 148)

Aceeași notă compară N_3H și H_3N pentru a arăta echivalența între N_2 și H_2; aceasta se realizează prin reprezentarea compușilor corespunzători ca $N_2(NH)$ și $H_2(NH)$. (Pagina 148)

În original, indicii au fost amestecați în această formulă. A fost editat aici. (Pagina 149)

La p. 509. Referitor la corespondenţa dintre amoniac şi apă

pentru compuși, vezi ext. 21 și comunicarea din 5 martie 1870, ext. 2i (pag. 151)

Până la p. 511. În original, „para-” este tipărit în loc de „pyro-”. Această greșeală a fost corectată aici. (Pagina 153)

Până la p. 1, care vorbește despre fosfam (vezi Vol. XIV, p. 592) și despre nitrili și amide în general, în legătură cu analogia dintre azot și fosfor. Aceeași problemă este discutată în ext. 2v, unde la început

se spune despre fosfam, precum și despre lucrările lui Gladstone și Wichelgaus (despre triplarea formulei acestui compus). (Pagina 158)

H adaosuri

Ca și secțiunea anterioară de addendum, ext. M, la prima vedere, par a fi foarte departe de legea periodică. Totuși, și aici, legătura cu această lege este relevată la o examinare mai atentă a problemei și o indicare a acesteia este dată în același art. 7 (vezi p. 124 în volumul principal), ca și în cazul precedent.

Legătura dintre capacitatea termică, polimerizare și legea periodică a devenit deosebit de clară mai târziu (la sfârșitul anilor 70 și începutul anilor 80), când chimiștii suedezi (Nilson și Petterson) au început să „infirme” valabilitatea legii periodice pe baza determinării capacitatea termică a beriliului și a compușilor săi. Abaterea de la legea Dulong și Petit în acest caz s-a dovedit a fi datorată tocmai polimerizării particulelor unei substanțe simple. În acest sens, studiul capacității termice a elementelor luminoase („tipice”), în special C, a căpătat o importanță deosebită pentru dezvoltarea și întărirea legii periodice în știință. Abateri de la legea generală a capacității termice pentru aceste elemente. a servit și la dezvoltarea ideilor exprimate de Mendeleev în legătură cu dezvoltarea unei legi periodice (manifestări specifice ale proprietăților în elemente tipice prin analogie cu membrii inițiali ai seriei omoloage). Înregistrările de laborator ale lucrărilor experimentale efectuate de Mendeleev în anii 1869-1870 vor fi incluse în Arhiva științifică, vol. II; vor servi drept comentarii la ext. M.

La ext. 1v (vezi nr. 9, p. 741 în volumul principal). Acesta este textul integral al raportului dat la ședința RCS din 6 noiembrie 1869. Lucrarea a fost publicată în RCS (vol. II, numărul 2, 1870, p. 28-46). În textul ext. Sunt indicate 1v pagini pentru această ediție.

Articol compilat ext. 1m, își datorează originea legii periodice și este dictată de aceasta. Interesul pentru capacitatea termică a corpurilor simple, în special a metalelor alcalino-pământoase, Mendeleev a apărut la începutul anului 1869. Pe versiunea schiță a „Experiența unui sistem de elemente” (februarie 1869)

-a consemnat: „Este necesar să se {determine} capacitatea termică {osul} Ca Ba Sr” (vezi Art. 1, f, 7). Aproximativ în același timp, Mendeleev a exprimat aceeași idee în cap. III, .vol. 3 Fundamentele chimiei (vezi Vol. XIV, p. 107). Datorită faptului că în vara anului 1869 Mendeleev avea îndoieli cu privire la corectitudinea greutății atomice a uraniului, în toamna și iarna anului 1869 a încercat să determine capacitatea acestuia de căldură (vezi articolele 5 și 6). În același timp, când lucrarea corespunzătoare a fost efectuată în laboratorul din Sankt Petersburg. Universitatea, a fost, se pare, scris și un articol despre capacitatea termică, în valoare de ext. 1t.

Mai târziu, în toamna anului 1870, continuând studiul capacității termice a metalelor început în 1869, Mendeleev a determinat capacitatea termică a lui Ba, Ce și In (vezi articolele 5 și 6). Astfel, s-a ocupat direct de aceste probleme timp de mai bine de un an (din toamna anului 1869 până la începutul iernii anului 1870).

În Fundamentele chimiei, un capitol special este dedicat problemelor legate de capacitatea termică - (cap. III, numărul 3), care a fost scris în jurul lui februarie 1869. Se poate presupune că mai târziu (în toamna sau iarna anului 1869) autorul a inclus informatii suplimentare in acest capitol obtinute de acesta ca urmare a unui studiu mai aprofundat (teoretic si experimental) al capacitatii termice a substantelor simple si complexe. Astfel, există o relație directă între , ext. 1v și ed. 1 „Fundamentele chimiei” (partea 2, cap. III).

Legătura, deși indirectă, a articolului despre capacitatea termică cu legea periodică este următoarea: articolul are în vedere una dintre metodele fizice de determinare a greutăților atomice adevărate (adică, argumentul în expresia funcțională a legii periodice); mai mult, în ea, ca și în principalele lucrări ale lui Mendeleev consacrate legii periodice (articolele 2 și 7), se face o distincție între conceptele de element și corp simplu (vezi și Vol. XIII, Cap. II). În acest articol, această problemă este luată în considerare din punctul de vedere al diferenței dintre numărul de atomi care alcătuiesc molecula unui corp simplu și distanțele lor reciproce în cadrul acestei molecule.

Articolul care a compilat acest addendum a fost revizuit în reviste rusești (add. 2i) și germane (add. 1v). În plus, un scurt rezumat al ei, compilat de W. Richter, a fost plasat în Berichte, vol. II, 1869, p. 662. O recenzie a ei a fost publicată în ZhRHO, vol. IV, nr. 3, p. 104 (semnat de N. Lavrov). (Pagina 159)

La cuvintele „Din laboratorul Universității din Sankt Petersburg” a fost făcută o notă de către editorii ZhRHO: „Lucrările realizate în laboratoarele chimice și tehnice ale Universității din Sankt Petersburg vor fi publicate sub acest titlu. Volumele I și II conțin lucrări realizate în laboratorul Universității din Sankt Petersburg.” (Urmează o listă a lucrărilor lui N. Menshutkin, D. Mendeleev, G. Schmidt, A. Butlerov și M. Lvov, inclusiv articolele lui Mendeleev, care apar în volumul principal al acestei ediții ca articole 2 și 4). (Pagina 159)

Până la p. 28. În cca. *** Autorul se opune principiului mecanicist al aditivității aplicat capacității termice a corpurilor complexe în raport cu capacitatea termică a părților lor constitutive. Aici el urmărește aceeași linie antimecanistă ca și în raport cu anumite volume și greutăți atomice (pentru comentarii, vezi Uspekhi khimii, vol. XXI, numărul 8, 1952, pp. 969-987).

Un argument deosebit de puternic împotriva principiului aditivității atunci când este aplicat capacităților termice este fenomenul studiat de Mendeleev al variabilității capacității termice atomice în funcție de a) numărul de atomi dintr-o moleculă a unui corp simplu și b) de distanțele dintre ei. . 159-160)

La p. 30. Se face o notă în acest punct în articol, în care Mendeleev dă o dovadă elementară a formulei menționate. Având în vedere derivarea binecunoscută a acestei formule, editorii au considerat posibilă omiterea notei indicate (vezi vol. II, p. 39). {pag. 161)

Până la p. 31. Urmează până la acest punct din articol o notă, în care se subliniază aproximarea formulei 2/P. Având în vedere cunoașterea generală a explicației corespunzătoare, editorii au considerat posibil să nu citeze era aici (vezi vol. II, p. 40). {pag. 161)

Până la p. 36. Tipărire greșită în original: vm. $SrCO_3$ este imprimat de $RgCO_3$. {pag. 166)

La p. 42. La scurt timp după această lucrare, Mendeleev a început să studieze compușii tio. La ședința din octombrie a RCS „D. Mendeleev raportează despre acizii tionici. Așa cum acizii organici apar prin înlocuirea carboxilului cu CO_2H, reziduul acidului carbonic, hidrogenul în hidrocarburi, la fel acizii tionici apar prin înlocuirea hidrogenului cu acid sulfonic SO_3H, reziduul acidului sulfuric în hidrogen sulfurat, a cărui formulă generală este S " H2" (ZhRHO, vol. II, numărul 8, 1870, p. 254). În articolul „Despre acizii tionici” (ibid., pp. 276-286), din 24 septembrie 1870, Mendeleev a arătat că între toți acizii sulfurosi cunoscuți se numără cei care au legătură cu acidul sulfuric precum acizii organici cu acidul carbonic. Analogiile pe care Mendeleev le-a descoperit în acest caz sunt determinate în cele din urmă de aceleași relații care decurg din sistemul periodic de elemente. {pag. 173)

La rezumatul din 6 noiembrie 1869 Acesta este un rezumat al aceluiași articol ca și rezumatul plasat în ext. 2i, dar mai detaliat și completat; este publicată în Zeitschrift für Chemie, B. VI, 1870, S. 200-205 sub titlul „Über die Berechnung der specifischen Wärme chemiseben Verbindurgen, von D. Mendeleeff”. Spre deosebire de rezumatele comunicărilor publicate la acea vreme în Berichte (autorul lor a fost W. Richter), acest rezumat a fost scris de

Mime Mendeleev. Aceasta rezultă din faptul că prezentarea din acesta este la persoana I: „date. . . coincide cu formula mea”, „Trebuie să observ” (vol. XXV, p. 232), „Trag o concluzie” (vol. XXV, p. 235), etc. Se pare că rezumatul a fost scris după mesajul făcut în RHO , și după scrierea lucrării principale (ext. Im), deoarece conține materiale noi în comparație cu articolul, în special, o indicație a dezirabilității determinării capacităților termice ale Hg, Zn etc., ale căror molecule în stare gazoasă conţin un atom.

Recenziile acestui rezumat sunt publicate în Ghemisches Zentralblatt, Nr. 20, 1870, S. 305, și Nr. 50, S. 793-797. În această ediție, extrase din acest rezumat sunt plasate în traducerea lui T. N. Chentsova.

Rezumatul a fost inclus în Vol. XXV, pp. 231-238 (tradus de V. Ya. Kurbatov) (P. 178)

La ext. 2v (vezi nr. 14, p. 742 în volumul principal). Articolul a fost scris aproximativ în noiembrie-începutul lunii decembrie 1871 în conformitate cu planul care a fost exprimat în art. 7 (într-o notă, la pagina 124 în volumul principal). În acest articol, autorul dezvoltă în continuare acele idei pe care le-a prezentat în teza de master, în partea inedită a acesteia (vezi add. 2k). La fel si ext. 21, această lucrare a fost scrisă (aparent sub dictare) de un copist; Nu există drepturi de autor deloc. Pe reversul, Mendeleev a scris: „Diferitele mele articole nu au fost încă publicate}”. Manuscrisul este păstrat în Muzeul-Arhiva lui Mendeleev de la Universitatea de Stat din Leningrad. A fost publicată pentru prima dată în 1953 (Arhiva științifică, vol. I). (Pagina 181)

Fosfamului i se atribuie formula PNO, în timp ce în Fundamentals of Chemistry, ed. 1, nr. 4, o substanță cu compoziția PHN2 se numește fosfam, iar o substanță (nitril) având formula PNO se numește monofosfamidă (vezi vol. XIV, pp. 591-592). (Vezi rezumatul despre acidul hidrazoic în Ap. 51). (Pagina 182)

Numele neterminat „Win...”, aparținând unui chimist care, cu puțin timp înainte de 1871, a fost angajat în determinarea greutății unei particule de AgCl, poate fi Winkler. Jahresberichte are o referință la lucrarea lui Winkler despre clorometrie, publicată în Zeitschrift für analytische Chemie, B. X, S. 238. (p. 183)

® Tabelul nu este atașat articolului. Aparent, autorul a intenționat să atașeze un tabel de elemente și compușii acestora care să conțină date despre proprietățile lor fizice, în special despre punctele de fierbere și volumele specifice (cf. tabel, la p. 68 în volumul principal, f. 12). În registrul de lucru, pe care Mendeleev l-a compilat aproximativ în același timp, sunt date date pentru un studiu comparativ al proprietăților compușilor elementelor grupului IV.

tulpini (vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 569). Iată următoarea filă-
persoane:

	t° KIP.	sp. greutate	volum
C«H20 CEt4	140°	0,74	173°
SiEt4	153°		190°
EsEt4	160°		195°
SnEt4	180°	1,19	200°
Pb Et4	200°	1,6	202".

Arată că în cadrul grupului IV, ca atom-

logo-ul greutății membrilor săi, volumele specifice de compuși sunt în creștere; punctele de fierbere ale acestor compuși cresc și ele, nu scad. Evident, există o greșeală de tipar în articolul de aici: vm. „punct de fierbere inferior” trebuie citit: „mai mare”. (Pagina 186)

La articolul „Despre capacitatea termică” se înțelege ext, 1t (P. 187)

Există aici o oarecare ambiguitate: conform calculelor lui Mendeleev (vezi Arhiva științifică, vol. I, p. 579), când doi clori sunt înlocuiți cu un oxigen, adică. la trecerea de la compusul RC12 la compusul RO, volumul specific ar trebui să scadă cu 43, deoarece volumul RC12 = 54 și volumul RO = 11. Dar, în practică, se dovedește diferit: de exemplu, volumul de CO_2 = 44, iar volumul CCI_4 = 96; în consecință, în acest caz, scăderea volumului la trecerea de la compusul clorurat la oxid nu va fi egală cu 86, ci doar 52. Dimpotrivă, pentru $SiCl_4$, volumul este 112; prin urmare, dacă presupunem că volumul lui $S1O_2$ = 22, atunci reducerea totală a volumului va fi 90, iar dacă presupunem că Si O_2 = 27, atunci acesta va fi 85, ceea ce este exact același cu calculul de mai sus (P . 187).

® Se pare că următorul pasaj din „Chimie organică” se referă la: „Cu toate celelalte, punctele de fierbere sunt mai mari, cu cât greutatea particulei este mai mare și cu atât s-a produs mai mare reducerea volumului (vapori sau lichid) în timpul formării corpul.
Deoarece: . . . Cu compuși (când există o reducere semnificativă a volumului) are loc o creștere a punctelor de fierbere ”(vol. VIII, pp. 140, 142). (Pagina 189)

În continuare, în manuscris există câteva pagini dedicate hidraților de silice. Întrucât acest text nu are legătură directă cu legea periodică, redactorii au considerat posibil să-l omite aici. Textul omis corespunde pp. 684-687 din Arhiva Științifică, vol. I (p. 189)

® Numerele incluse aici între paranteze nu sunt în manuscris; sunt preluate din partea a II-a ed. I de Fundamentals of Chemistry (vezi Vol. XIV, pp. 717 și 741). Pentru greutatea specifică a cuarțului, Mendeleev indică acolo numărul 2,6; pentru feldspat - .2,5; pentru opal, 2,2; pentru albit - 2,6. De aici volumul specific pentru albit

este egal cu 201,8 și pentru feldspat (pe baza gradului de polimerizare a SiO_2 prezent în opal) - egal cu 225. Prin urmare, dacă presupunem că feldspatul a fost format din cuarț, atunci expansiunea de la un volum specific de 199,3 ar trebui să aibă a avut loc până la 222,7; dacă acceptăm că s-a format prin intermediul opalului, atunci volumul specific ar rămâne egal cu 201,8. (Pagina 190)

® Lucrarea lui Baranov nu a fost găsită în ZhRHO pentru 1869-1871. (Mendeleev a numit uneori acest jurnal „Chemical Journal"). Nu a fost găsit nici în jurnale germane de chimie pentru 1870.

R. V. Krivokorytov, Mendeleev, aparent, au avut în vedere aici lucrarea botanistului rus I. G. Borshchov (unul dintre primii oameni de știință implicați în studiul coloizilor). Articolul lui Borshov „On the Properties and Partial Structure of Certain Coloidal Substances" a fost într-adevăr publicat în ZhRHO, dar nu în 1870, ci în 1869 (vol. I, numerele 6 și 7, pp. 194-212). Cu puțin timp înainte de publicare, la 8 mai 1869, Borșciov a făcut un raport despre munca sa la o reuniune a RCS. Rezumatul acestui mesaj este publicat în vol. 4 și 5 reviste pentru același an. Se spune:

[97] „I. Borshchov (profesor la Universitatea Sf. Vladimir din Kiev) a raportat despre proprietățile și structura parțială a substanțelor coloidale. B{orshchov} ajunge la concluzia că toate corpurile coloidale nu reprezintă și nu pot reprezenta fenomenele de dizolvare adevărată și că toate așa-numitele soluții ale corpurilor coloidale sunt doar mase mai mult sau mai puțin mobile, semi-lichide, cu un conținut de apă extrem de variabil. În ceea ce privește structura parțială a coloizilor, atunci 1) greutatea și dimensiunea particulelor de coloizi sunt prezentate ca multipli ai greutății și mărimii acestora, exprimate prin formule, și că fiecare particulă este reprezentată printr-un agregat de omogene chimic, mai mici; 2) în ciuda naturii amorfe a coloizilor, forma particulelor lor complexe trebuie să fie cristalină; 3) între dimensiunea particulelor diferiților coloizi și ratele lor de difuzie există o anumită relație, exact invers.

Deja din acest rezumat rezultă că, bazându-se pe mesajul lui Borshov, Mendeleev ar putea conecta direct formarea și structura coloizilor cu tema lucrării sale privind polimerizarea substanțelor anorganice.

În articolul însuși, Borșciov expune în mod repetat opiniile lui Gram și, în același timp, își exprimă propriile opinii despre coloizi, susținându-le cu date faptice; aparent, acest lucru i-a dat lui Mendeleev motive să observe dezvoltarea prevederilor lui Graham de către autor. Deși titlul complet al lucrării lui Borșciov este „Despre proprietățile și structura parțială a anumitor substanțe coloidale care participă la formarea organismelor vegetale și animale", autorul încă nu se limitează la luarea în considerare doar a legii periodice organice.

coloizi și, împreună cu ei, se referă și la coloizi anorganici" care se referă direct la subiectul articolului lui Mendeleev (add. 2v).

Ideea principală a operei lui Borshchov, exprimată încă de la Graham, stă în legătură directă cu articolul menționat al lui Mendeleev; se rezumă la recunoașterea faptului că coloizii au o greutate parțială

(moleculară) mare și un volum parțial mare, deosebindu-se prin aceasta de cristaloizi. Autorul scrie:

[201] „Deja Trem, luând în considerare unii dintre compușii mai durabili de coloizi organici și minerali (acid arabic, lipici, acid silicic) cu cristaloizi, ajunge la concluzia că greutatea reală a particulelor de coloid trebuie să fie de câteva ori mai mare decât greutatea. exprimate prin formula lor cea mai simplă. Pe această bază, el sugerează în continuare că o particulă de substanțe coloidale trebuie să pară complexă, să fie formată dintr-o combinație de particule mai mici (omogene în compoziție), poate cristaline și că această complexitate a particulelor determină probabil natura coloidală a corpurilor.

[202] Calculul arată că greutatea reală a particulei de acid arabic ar trebui să fie de aproximativ 10 ori greutatea acesteia, exprimată prin formula C6H1003; greutatea particulei de lipici este de aproape 22 de ori mai mare decât greutatea corespunzătoare formulei Ghent. SvNu^Og; greutatea unei particule de acid silicic coloidal este de aproximativ 36 de ori greutatea acesteia, exprimată prin formula SiO_2. Fiecare particulă independentă de acid arabic, clei, dioxid de siliciu coloidal trebuie, așadar, să reprezinte o combinație de Kζ 22, 36 de particule mai mici, omogene ca compoziție chimică, reacționând în acest caz inseparabil și, probabil, pe baza particulelor de cristaloizi reali care posedă toate proprietățile fizice. Dar fiecare dintre acestea, inclusă în combinația de particule mai mici, are, pe lângă greutate, și o valoare corespunzătoare. Și de aici rezultă că dimensiunea și greutatea unei particule complexe, combinate, vor depinde: 1) de greutatea și dimensiunea particulelor mai mici care o alcătuiesc și 2) de numărul acestora care intră în combinație.

Ideea autorului despre trecerea substanțelor coloidale la starea cristalină este extrem de importantă. Această idee a fost susținută în special de Mendeleev, care în toate lucrările sale a subliniat întotdeauna absența granițelor ascuțite, impenetrabile în natură, în special între diferitele tipuri și forme de substanțe și stările lor, precum și prezența tranzițiilor reciproce între ele.

Dezvăluind comunitatea dintre coloizi și cristaloizi, Borșchov respinge în același timp încercările de a le identifica complet în spiritul mecanismului. De exemplu, în ceea ce privește adăugarea de particule II2O de către un coloid anhidru, el scrie:

[199] „Nu mi-am permis să numesc acești compuși instabili ai coloizilor cu hidrați de apă, deoarece hidrații în chimie au o anumită semnificație.

Trem consideră că apa absorbită de coloizi corespunde apei de cristalizare a cristaloizilor. Acest lucru cu greu poate fi admis, deoarece legătura apei de cristalizare cu grupările chimice din

cristale este determinată, deși într-un grad slab, de afinitatea chimică. Nu același lucru se poate spune despre legătura coloizilor cu apa. Aici această legătură are un caracter mai pur fizic. Apa este reținută, parcă, prin atracția capilară a particulelor coloidului.

Fragmente anterioare din articolul lui Borshov au omis numeroase note de subsol ale autorului. (Pagina 191)

Mendeleev s-a arătat interesat de „clorura de carbon a lui Zhulin” în Chimie Organică, unde a considerat că are compoziția C2C12, cu un bp. 180°. (Pagina 193)

În plus, N

Fragmentele oferite aici din edițiile litografice ale cursurilor de cursuri de chimie ale lui Mendeleev (1867-1871) și planurile manuscrise pentru prelegerile sale publice (1869-1871) sunt de mare interes pentru clarificarea modului în care au fost create Fundamentele chimiei și în legătură cu așa s-a pregătit și s-a procedat descoperirea legii periodice. Prelegerile din anii următori mărturisesc modul în care Fundamentele chimiei au fost reelaborate în timpul retipăririlor acestei cărți și, în consecință, modul în care legea periodică a fost dezvoltată în continuare de Mendeleev.

Toate prelegerile litografiate, conform regulilor de atunci, erau semnate de cel care le-a citit, astfel încât semnătura prof. D. I. Mendeleev stă pe fiecare dintre foile lor (= 16 pagini). Cu toate acestea, potrivit lui Mendeleev, el le-a semnat fără să le citească. Prin urmare, există greșeli de scriere necorectate și note inexacte în textul prelegerilor. În acest volum, acestea au fost corectate de redactori. Textele unor ediții litografiate păstrate în Muzeul-Arhiva de la Universitatea de Stat din Leningrad conțin corecții parțiale ale autorului, care au facilitat corectarea erorilor de tipografie și inexactităților din prelegeri.

Se deosebesc oarecum lecturile publice despre spiritism și articolul „Despre originea uleiului”, un extras din care este inclus și în această anexă (vezi Ap. 4p). (Pagina 195)

La ext. În (vezi nr. 7, p. 741 în volumul principal). Aceste prelegeri au fost găsite în formă incompletă în biblioteca fostelor Cursuri superioare pentru femei (Leningrad); au fost legate într-un volum cu alte prelegeri, în special cu Prelegeri de chimie agricolă (1880/81). Judecând după conținutul lor, se poate observa că au fost citite în 1867/68, cel mai probabil la Sankt Petersburg. universitate, unde Mendeleev a preluat catedra de chimie în octombrie 39*

1867. În acest sens, prelegerile pot fi considerate ca lucrări pregătitoare pentru redactarea primelor capitole din Fundamentele chimiei (ed. 1). Ele nu au fost incluse în volumele bibliotecii

personale a lui Mendeleev și nu apar în Lista lucrărilor mele. Originalul lor este acum păstrat în Muzeul-Arhiva Mendeleev. Au fost publicate pentru prima dată în 1949 (vol. XV).

Din întregul curs, doar 16 prelegeri au supraviețuit (ultima nu este completă). Una dintre ele se încheie cu o indicație că „mișcările chimice sunt legate de cele fizice și mecanice” (vol. XV, p. 375); într-o prelegere despre soluții, se spune că, deși există o diferență între compușii chimici nedeterminați și definiți, aceasta este „nu absolută, ci doar relativă” (Vol. XV, p. 395); se încheie cu concluzia că „în stare solidă, aceste cristale (sodă. - Ed.), ca și în stare topită, au toate proprietățile soluțiilor, adică compuși chimici nedeterminați” (vol. XV, p. 396) ; într-o prelegere în aer, este exprimată o idee care s-a reflectat ulterior într-o serie de lucrări ale lui Mendeleev până la ext. 3g: „Tot spațiul ceresc este umplut cu o atmosferă extrem de rară numită eter, care nu este altceva decât particule împrăștiate de gaz, care nu sunt supuse atracției unei planete sau corpuri cerești. . . Prezența eterului în corpurile cerești este dovedită prin încetinirea lor în mișcarea lor, ceea ce a fost dovedit în mod deosebit pentru comete” (Vol. XV, p. 432). (Pagina 195)

Despre Lista de elemente (în cursul V). Această listă este în ordinea alfabetică a numelor elementelor latine; este reprodusă în voi. 1 Fundamentele chimiei (p. 69-73). Dar valorile greutăților atomice nu sunt date acolo, ci aici sunt indicate; în acest caz, valorile unor greutăți atomice se dovedesc a fi jumătate și chiar de trei ori mai mici decât cele adevărate (Al = 13,5, Be = 4,7, Ca = 20, Ce = 46, Cd = 56, Di = Er = 47,5, In = 37, Ir = 99, La = 46,4, Mo = 48, Os = 99,6, Pd = 53,3, Rh = Ru = 52,2, Ta = 103,3, Th = 59,6, U = 60, W = 92). Când în februarie 1869 Mendeleev a început să alcătuiască un sistem de elemente, a dublat toate aceste valori și numai în cazul Ca a notat într-un loc vechea sa valoare (Ca = 20) împreună cu Ba = 68 și Sr = 43, dar apoi a tăiat aceste numere, înlocuindu-le cu greutăți atomice adevărate (vezi art. 1, f. 1). {pag. 199)

La ext. 2p. O ediție litografiată a acestor prelegeri (incompletă) a fost găsită în Biblioteca Publică de Stat. M. E. Saltykov-Shchedrin la Leningrad: „Prelegeri de chimie organică susținute de D. I. Mendeleev la Institutul Tehnologic. Hidrogeni carbonici”. „Publicat de M. Matyukevich, 1868. Ele nu se află în biblioteca personală a lui Mendeleev și nu sunt menționate în Lista lucrărilor mele. Aceste prelegeri au fost incluse în vol. XXV (p. 333—

398). Ele nu sunt împărțite în prelegeri separate, așa cum se face uneori cu prelegerile lui Mendeleev publicate în mod litografic, ci în secțiuni tematice separate: o mică introducere; hidrogeni carboni; hidrocarburi saturate CяH2u+2; compuși organometalici; hidrogeni carbonați nesaturați; seria acetilenei; rândul S”H2Y_4; seria aromatică CяH2л_6. Aparent, acesta a fost doar începutul unui întreg curs, căci prelegerile supraviețuitoare s-au încheiat cu o indicație că „cu

aceasta vom termina despre hidrogenii carbonați și vom trece la alcooli și vom urma o ordine similară” (vol. XXV, p. . 398).

Deși Mendeleev a părăsit profesorul Institutului Tehnologic încă din decembrie 1866, o vreme (până în 1872) a continuat să predea acolo; acest lucru s-ar putea datora faptului că tocmai în 1868 a scris capitole despre carbon și compuși carbonați, inclusiv hidrocarburi, pentru Fundamentele sale de chimie (vezi partea 1, cap. XVI). Problema principală în aceste prelegeri și în capitolele corespunzătoare din Fundamentele chimiei a fost dorința de a se opune conceptului teoretic de atomicitate, care devenise deja dominant între organice, cu conceptul empiric (sau, așa cum îl numea Mendeleev, real) a limitei. Totodată, Mendeleev urmărește să-și extindă teoria limitelor (vezi add. 4j și 4j), care a fost propusă inițial doar pentru compușii organici, la cei anorganici.În acest sens, acordă o atenție deosebită compușilor organometalici, care reprezintă , parcă, o punte naturală, aruncată între ambele clase de substanțe chimice. Între timp, doctrina atomicității în forma în care s-a dezvoltat în anii 60 a fost limitată doar la domeniul chimiei organice și s-a bazat pe recunoașterea faptului că atomicitatea C \u003d 4, H \u003d 1, O \u003d 2, N \ u003d 3. Încă dinainte de Mendeleev Până la sfârșitul anilor 1960, sarcina a apărut din ce în ce mai insistent - pentru a acoperi toate elementele într-un singur sistem, el, în mod natural, a trebuit să se bazeze pe astfel de idei care să acopere toate clasele de substanțe chimice în general, și nu numai compușii de carbon . De aceea, de la primul articol despre limite (1861) (add. 4j) există o linie dreaptă prin prelegerile de chimie organică (1868) (add. 2p) și capitolele corespunzătoare din Fundamentele chimiei (1868) până la articolul „Despre cantitatea de oxigen din oxizi clorhidric și despre atomicitatea elementelor ”(1869) (articolul 4), în care Mendeleev a asociat pentru prima dată cu legea periodică proprietatea generală a oxigenului, iar apoi compușii cu hidrogen a tuturor elemente pentru a ajunge la o limită precis stabilită.

Prelegerile (add. 2p) sunt și ele interesante în sensul că în ele Mendeleev se arată deloc un adversar, ci mai degrabă un susținător al acelei interpretări teoretice a faptelor observate în chimia organică, pe care o dă teoria structurii chimice a lui Butlerov. În cursuri (adăugarea 2p), o secțiune specială este alocată compușilor organometalici, unde se arată că

în primul rând, că As dă compuși precum azotul (amoniacul) și Sb precum arsenul. Astfel, grupul natural N, As, Sb este subliniat aici; în al doilea rând, nu numai că se stabilește o legătură între compușii organici Sn și Si similară cu compușii C, dar compusul Si este considerat ca un intermediar între compușii C și Sn analogi. Astfel, grupul natural C, Si și Sn este subliniat aici. Toate acestea sunt direct legate de compilarea „Experienței unui sistem de elemente” (vezi Art. 1, f. 7), unde elementele enumerate sunt luate ca membri ai grupurilor numite. (Pagina 202)

La ext. Zp (vezi „Ns 11, p. 741 în volumul principal). O ediție litografiată a acestor prelegeri (incompletă) a fost găsită în Muzeul-Arhiva Mendeleev, unde se păstrează acum. Pagina de titlu și sfârșitul prelegerii nu au fost păstrate. Prelegerile au fost citite, după toate probabilitățile, în iarna anului 1870/71. Publicate pentru prima dată în 1953 (Arhiva științifică, vol. I).

S-au păstrat în total nouă prelegeri (ultima este incompletă).

De cel mai mare interes pentru istoria dezvoltării legii periodice sunt prelegerile 1 și 9, care au reflectat lucrările lui Mendeleev, efectuate în 1869-1871. Pagină 1 și 2, care conțin începutul Lecției 1, sunt grav deteriorate. Lecţia 1 este dedicată sistemului de elemente şi volume atomice; are legătură cu conținutul art. 3 și ext. 2j și 2k; cursul 2 evidențiază încercările de a determina volumele elementelor în compuși și infirmă așa-numita lege a echi-rezidualității, care este presupusă în aceste încercări; Cursul 3 critică în continuare numita „lege" și clarifică problema temperaturii la care ar trebui determinate volumele substanțelor comparate; prelegerea 4 este dedicată evaluării concluziilor din lucrările lui Kopp, Buff și Clerk pentru substanțe organice, iar autorul atinge volumele elementelor similare; curs 5 - influența polimerizării și metamerismului asupra unor volume specifice; curs 6 - efectul omologiei asupra unor volume specifice; curs 7 - volume specifice de hidrocarburi saturate și derivate ale acestora; curs 8 - influența reacțiilor de substituție asupra unor volume specifice, în legătură cu care se consideră curba volumelor atomice ale elementelor dispuse după greutatea atomică; curs 9 - sistemul natural de elemente; este legat de v. 5 și 6 și urm. 4 din Fundamentele chimiei (vezi ext. la, 2b și 3b) pentru același sistem.

Prelegerile au fost compilate cu greșeli de scriere (vezi f. 22 și 25); de exemplu, litera latină g este scrisă ca q în simbolurile Mg și Ag; litera și apoi ca k, apoi ca η în simbolurile C și Au; U ca H, Ru ca Rn. (Pagina 207)

La tabelele de pe f. 22: 1) „Tabelul elementelor după greutăți atomice". A fost întocmit, se pare, în toamna anului 1870 (în septembrie-octombrie, în orice caz nu mai târziu de jumătatea lunii noiembrie), deoarece tabelul, corespunzător

într-o formă mai perfectă a Sistemului natural al elementelor, din 17 noiembrie 1870 (vezi articolul 5). Tabelul de pe f. 22 în ext. Zp este remarcabil prin faptul că este prima dintre versiunea cunoscută (în acest caz, anunțată de Mendeleev în prelegeri) a sistemului de elemente, în care indiului i se atribuie o greutate atomică deja modificată (In = 113, în loc de precedenta In = 75.6) și, în consecință, i se atribuie un loc în grupa B și Al (în perioada lungă dintre Cd și Sn), adică locul care a fost ocupat inițial de U = 116 (vezi vv. 1 și 2) și care apoi a rămas liber mult timp {vezi. Artă. 3

și 4). În plus, greutățile atomice ale Ce, Th și U au fost modificate (deși noile lor valori nu sunt date în tabel), în conformitate cu care Ce este plasat în grupele Fe și Pt (după Ba = 137) , Th este în grupele O și S. (după Bi = 210) și U în grupul St și Mo (după Th la sfârșitul sistemului). În ceea ce privește posibilitatea plasării Ce (cu analogii săi) în grupul familiilor Fe, Pd și Pt, Mendeleev a scris în art. 3 (p. 34 în volumul principal) și art. 4 (ibid., p. 57). La pregătirea unui tabel de elemente pentru art. 5 Mendeleev a inclus pentru prima dată Xe și analogii săi în gr. VIII (vezi ibid., f. 12 la p. 68), plasând în același timp Xie în gr. IV. Apoi l-a scos pe Xie din gr. VIII, lăsând în el doar analogii săi (vezi Art. 5, ibid., Tabel, pp. 66-67). Se poate presupune că tabelul de pe f. 22 a fost întocmit cam în aceeași perioadă în care au fost întocmite prima schiță, versiunile pregătitoare ale viitorului „Sistem natural de elemente” (vezi Arhiva științifică, vol. I, pp. 104-109). Apropo: în tabelul dat la ext. Zp (f. 22), încă nu există numerotarea grupelor și perioadelor (sau seriei), în timp ce în versiunile de proiect menționate o astfel de numerotare (deși incompletă) este deja introdusă treptat.

Tabelul luat în considerare este o versiune unică a unui tabel lung de tip vertical, când perioadele mici sunt plasate nu una sub alta și nu doar una lângă alta, ci în așa fel încât sub a doua perioadă mică (Na-Cl) începutul primei perioade mari este plasat dedesubt (K-Ni), iar sfârșitul ei (Ci-Br) este plasat în partea de sus, alături de perioadele mici. Ca urmare, se formează linii (grupuri): 1-H, Li, Na, Ag, —, Au; 2 - Be, Mg, Zn, Cd, -, Hg etc.

Cea mai mare asemănare este tabelul de pe f. 22 are un tabel de elemente alcătuit de Mendeleev în toamna anului 1870 și prezentat la f. 23.

Singura diferență este că aici elementele primei perioade mari (Ti-Ni) sunt plasate deasupra, și nu dedesubt, sub K și Ca, elementele celei de-a doua (Zr-Rh) și a treia perioadă mare (? 180 - Os).) sunt, de asemenea, deasupra, și nu sub sub Rb și Sr și, respectiv, sub Cs și Ba. În plus, în tabelul de la f. 23 H = 1 este oarecum separat, dar nu în același grup cu Li și Na. Există și alte diferențe în ambele tabele.

În tabelul de la f. 22, ruteniul (Ru) este plasat în aceeași grupă cu Mn. Acesta este restul încercării inițiale de a forma o serie (subgrup) Mn = 55,

Rh = 104,4, Pt = 197,4; (Vezi articolele 1 și 2, pp. 9 și 23 din volumul principal). În art. & și 4 aceasta nu se mai face și nici în v. 5 și 6. Dar în nota de subsol la v. 7 (p. 157 în volumul principal) se indică din nou că posibilii analogi ai Mn vor fi Ru și Os, care vor ocupa locurile corespunzătoare în gr. VII sistem de elemente. Pe 'F. 23 se poate observa că Mendeleev a notat inițial Rh într-un subgrup cu Mn, dar apoi l-a tăiat și l-a mutat mai jos, punându-l între Ni și Os. Tabelul original (f. 22) conține defecte și avarii, în urma cărora

cifrele de greutate atomică pentru ekaaluminiu (68) nu sunt complet obținute, iar cifrele de greutate atomică pentru ekasiliciu (72) sunt complet absente.

2) „Tabelul elementelor cu volumele lor specifice”. Conține în esență aceleași date ca cele prevăzute la art. 3. În tabelul de la f. 18 (vezi add. 2k), compilat în vara anului 1869, Mendeleev a rezumat datele pe care le redesenase pentru volumele atomice ale elementelor; au intrat aproape complet în tabelul întocmit în toamna anului 1870 (f. 22), inclusiv presupusele date calculate pentru N, 0 și F. Un timp mai târziu, dar, se pare, nu mai târziu de jumătatea lui noiembrie 1870, Mendeleev a alcătuit un nou o placă de volume atomice, numind-o „Volume de metale” (f. 24); în aceasta din urmă, în comparație cu tabelele anterioare (vezi f. 18 și 22), s-au făcut următoarele modificări și completări: în primul rând, valorile N (8?! în loc de 10,0), pentru O (? 11 -12 ? în loc de 13, 0) şi pentru F (12 în loc de 15); în al doilea rând, pentru H s-a adoptat un volum egal cu 1 în loc de 5,5 (f. 18); în al treilea rând, valorile pentru V (9,1), Y (27), Zr (22), In (15,5), Cs (60), La (30), Ce (25), Th (30), U (13). ,0), precum și membrii familiilor gr. VIII; în al patrulea rând, au fost determinate volumele estimate pentru cele trei elemente prezise, dar nedescoperite încă (15; 11,5; 27). (Paginile 211, 213 și 215)

La masa de pe f. 25. Ea corespunde aproape exact „Sistemului natural al elementelor” (vezi Ap. Ia și Tabel, v. 5 și 6). Dintre schițele și schițele pregătitoare ale sistemului natural de elemente, una (vezi f. 26) este cea mai apropiată de acest tabel. În ea, precum și pe f. 25, H lipsește, iar La este plasat înaintea lui Ce și (apoi tăiat) Di. După o serie de semne, se poate concluziona că tabelul de la f. 25 a fost întocmit la începutul anului 1871, iar la f. 26 - în jurul lui noiembrie 1870.

Referitor la notele făcute pe tabel (f. 26), vezi add. comentarii la art. 15 din acest volum. (Paginile 218 și 221)

La ext. 4p. Acesta combină, în primul rând, programele scrise de mână ale prelegerilor publice pe care Mendeleev le-a compilat pe parcursul a trei ani (din aprilie 1869 până în septembrie 1872) și, în al doilea rând, extrase din două lucrări publicate din 1876 (despre spiritismul și originea uleiului), în care se exprimă gânduri care răsună la prelegerile publice indicate. Cu toate că

aceste planuri și fragmente nu menționează în mod direct legea periodică, cu toate acestea, toate ideile conținute în ele sunt oarecum legate de munca lui Mendeleev asupra acestei legi. Acest lucru se aplică atât propunerilor teoretice și filosofice generale, exprimate în detaliu în planurile prelegerilor publice întocmite în toamna anului 1871, cât și în mod specific propunerilor chimice și geochimice, prezentate în principal în programul unei prelegeri publice susținute

în ianuarie 1871. , și într-un extras din lucrarea despre originea uleiului.

Nu există prelegeri corespunzătoare în volumele bibliotecii personale a lui Mendeleev și nu sunt menționate în Lista lucrărilor mele. Au fost publicate pentru prima dată în Arhiva științifică, vol. I, pp. 71 și 622-624. (Pagina 223)

La programul din 1869/70.Programul a fost întocmit după publicarea „Experienței sistemului de elemente” (art. 1) și a celei de-a doua părți a „Fundamentelor chimiei” (add. Zo), precum și ca după completarea primului articol privind legea periodică (Art. 2) și prezentarea acesteia la ședința RMO (ext. li). Programul este stocat în Muzeul-Arhiva lui Mendeleev de la Universitatea de Stat din Leningrad; este absent din volumele bibliotecii personale a lui Mendeleev și nu este menționat în Lista lucrărilor mele. A fost publicat pentru prima dată în Arhiva științifică, vol. I, p. 71.

Prima parte a programului (primele șase paragrafe) prezintă conținutul problemei. 1 și 2 din „Fundamentele chimiei” și, în consecință, prelegerile lui Mendeleev din 1867/68 (add. In). Este caracteristic că primele patru elemente sunt enumerate aici, ca în partea 1 a Fundamentelor chimiei, în ordinea atomicității lor: H (1), C (2), N (3), C (4). Apoi urmează în aceeași ordine și alte nemetale (metaloide) și, ca și în cazul azotului, se ia în considerare atomicitatea (valența) lor în compușii lor cu hidrogen: C1 și analogii săi (1), S (2) P (3), Si (4). Dintre aceste elemente, în partea 1 a Fundamentelor chimiei, sunt descrise numai halogenuri, după care Mendeleev este în discuție. 3 a trecut la prezentarea metalelor în aceeași ordine - de la monoatomic (metale alcaline) la diatomic etc. Nemetalele rămase după halogenuri (S, P și Si cu analogii lor) le-a subliniat Mendeleev în ediție. 4 din cartea sa, și exact în aceeași ordine: S (2), P (3), Si (4), adăugând B (3) după fosfor.

În ceea ce privește metalele, în programul 1869/70 ele sunt prezentate în al optulea paragraf în aceeași ordine de creștere a atomicității Na (1), Ca și Zn (2), Cu (l și 2), Fe (2 și 3), Pb și Sn(4). Primele cinci dintre ele constituie conținutul principal al problemei. 3 „Fundamentals of Chemistry”, ultimele două au fost incluse în număr. 4.

Ultimele două paragrafe ale programului prezintă un interes deosebit, deoarece conțin o indicație, în primul rând, că Mendeleev se aștepta la sfârșitul cursului să atingă problema naturii elementelor, ceea ce, evident, implica o prezentare a periodicul

legea conform căreia natura elementelor este determinată de masa lor, adică. greutatea atomică (Art. 2, p. 17, 21 și 31 în volumul principal și ext. 3b, ibid., p. 384); în al doilea rând, problema relației dintre proprietăți și compoziție a fost elucidată de Mendeleev la sfârșitul numărului. 4 Fundamentele chimiei (add. 3b, ibid., p. 384); în al

treilea rând, descrierea fiecărui element ales ca reprezentant al acestui grup natural în Fundamentele chimiei, începând cu clorul, este însoțită de o descriere a substanțelor asemănătoare acestuia (analogii săi). Astfel, acest punct al programului este menținut în Fundamentele chimiei. În ansamblu, programul 1869/70 prezintă interes ca un fel de scurtă schiță a conținutului întregii cărți Fundamentals of Chemistry. (Pagina 223)

La programul prelegerii de geochimie din 18 ianuarie 1871. Planul acestei prelegeri a fost găsit în Arhiva Istorică Centrală a Statului din Moscova, în dosarele Departamentului III, unde a fost supus controlului (TsGIAM, III O, 3 exp., d. 9, 1871, l. 19). A fost compilat atunci când lucrarea la ultimul număr al Fundamentelor chimiei era în curs de finalizare. În această prelegere sunt conturate ideile principale ale geochimiei, în special, prevederile formulate la paragraful 4 din concluziile de la art. 2. Într-un sens mai larg, această prelegere continuă linia lucrării lui Mendeleev, pe care a dezvoltat-o atunci când a scris prima sa disertație despre izomorfism, deoarece acest studiu a reflectat numeroase fapte și generalizări ale geochimiei, de exemplu, referitoare la apariția în comun a elementelor similare chimic. în natură sau compușii acestora (oxigen, sulf, dioxid de carbon, sulfat etc.).

Pe 'F. 27 prezintă un tabel (a fost întocmit cam în aceeași perioadă în care a fost susținută prelegerea despre geochimie); în ea, Mendeleev a evidențiat un fel de „bloc de câmp” în sistemul de elemente, încadrându-l într-un cadru. Alcătuirea acestui gen de „blocuri de câmp” este una dintre cele mai importante sarcini ale geochimiei moderne, care s-a dezvoltat, după cum a arătat în mod deosebit A. E. Fersman, pe baza aplicării legii periodice în domeniul fenomenelor geochimice.

Un comentariu la această prelegere poate fi articolul „Legea periodică și geochimia lui D. I. Mendeleev” (colecția „Eseuri de istorie a cunoștințelor geologice”, numărul 4, Editura Academiei de Științe a URSS, 1955, pp. 3-41).). (Paginile 224 și 225)

La programul din 1871 Programele a patru prelegeri publice despre chestiuni generale de chimie sunt din punct de vedere tematic ceva întreg și sunt o continuare una a celeilalte; sunt consemnate în jurnalul de lucru al lui Mendeleev, a cărui pagină de titlu este prezentată la f. 28, și ocupă paginile 37, 39, 42 și 48 din acest jurnal. Întrucât data de pe pagina 36 a jurnalului este 23 septembrie 1871, iar la pagina 49 - 5 noiembrie 1871, se poate presupune că toate cele patru prelegeri au fost compuse între sfârșitul lunii septembrie și începutul lunii noiembrie.

1871, vol. j. deja după publicarea ultimei părți a „Fundamentals of Chemistry” și după trimiterea în Germania a art. 7.

În primul program, Mendeleev subliniază că „forța greutății” este una dintre cele mai importante propoziții filozofice ale științei naturii în opoziția sa cu idealismul. În felul acesta, își dezvoltă filosofic ideile principale prezentate în primul articol despre legea periodică '(Articolul 2, p. 17, 21 și 31 din volumul principal).

Al doilea program are permis. În original, după cuvintele „la munte” „există o referire la vreo sursă literară: „(cântec... p. 160)”. - Prelegerea este dedicată poziției eternității mișcării. Prin „două extreme” se înțelege, aparent, teologia, pe de o parte, materialismul vulgar, pe de altă parte. Depășirea acestor două extreme filosofice („calea de ieșire din ele”) este, potrivit lui Mendeleev, știința naturii.

Al treilea program dezvăluie procesul cunoașterii științifice, logica acestuia. Prin „selecție” în mișcarea chimică autorul înseamnă evident afinitate selectivă. Ideea că mecanica și astronomia, și în general științele care folosesc metoda matematică, reprezintă cea mai înaltă „etapă a cunoașterii științifice” este repetată și dezvoltată în continuare în cele două Lecturi de la Londra (vezi Art. 13 și ext. Ih).

În a patra prelegere (ca și la sfârșitul celei anterioare) se subliniază că simpatia (cf. „selecție”) și simetria, alături de mișcare, sunt conceptele de bază ale filozofiei științelor naturale. În problemă 2 „Fundamentals of Chemistry”, adică în 1868-1869. (vezi Cap. XVI), se încearcă explicarea structurii compușilor de carbon prin „legea“ simetriei”, iar aranjarea atomilor într-o moleculă este asemănată cu aranjarea simetrică a planurilor“ în cristale. Expresia „mai întâi au mutat pământul” înseamnă o referire la sistemul gf-liocentric al lui Copernic. (pag. 224-228)

Secțiunea a VIII-a a cărții poate servi drept comentariu la aceste programe: BM Kedrov. Analiza filozofică a primelor lucrări ale lui D. I. Mendeleev după legea periodică, Izd. Academia de Științe a URSS, 1959.

La programul din 1872. Înregistrarea planului este stocată în Muzeul-Arhiva lui Mendeleev de la Universitatea de Stat din Leningrad sub forma unui insert în v. 1009 al bibliotecii personale a lui Mendeleev (partea 1 ed. 1 din „Fundamentals of Chemistry”). Aceste prelegeri nu sunt menționate în Lista lucrărilor mele. Planul lor este publicat în vol. XIII, p. 843. Evident, acesta este doar începutul notării programului cursului de prelegeri publice de chimie, care a fost citit în 1872/73; din el s-a păstrat doar planul primelor două prelegeri, care „corespunde cu conținutul primelor capitole din Fundamentele chimiei”. Până la întocmirea planului, pregătirea pentru tipărire, Partea 1, ed. 2 din Fundamentele chimiei era deja finalizată (prefața acesteia este datată august 1872). (Pagina 228)

La lecturile din 1876 (vezi nr. 20, p. 742 în volumul principal). „Lecturi despre spiritism” au fost citite după finalizarea lucrării comisiei de Fizic

societate, înfiinţată în 1875 pentru luarea în considerare a fenomenelor mediumistice. Ele au fost publicate în cartea Materiale pentru judecata spiritualismului. Ediţia lui D. Mendeleev, Sankt Petersburg, tip. Beneficiul public, 1876, p. 321-382. Extras făcut din prima lectură (24 aprilie 1876). Respingând acuzația falsă împotriva materialiștilor-naturaliști în respingerea lor a ipotezelor, Mendeleev citează drept argument recunoașterea lor a inseparabilității materiei și mișcării, de neconceput a ideii de imobilitate completă a celei mai mici particule de materie. Această idee profund corectă a fost exprimată de Mendeleev mai devreme, în prelegerile publice din toamna anului 1871 (add. 4p; vezi Arhiva științifică, vol. I, pp. 622-624), iar mai târziu, în articole și rapoarte (art. 13 și adaugă. . Ih) şi în ed. 8 Fundamentele chimiei (add. 5h, pp. 600-602 în volumul principal), și aproape în aceiași termeni ca în aceste lecturi. Pentru „Materiale pentru judecata spiritualismului", vezi Arhive, vol. I,. pp. 74-75. (Pagina 229)

Ipoteza originii anorganice a petrolului a fost dezvoltată de Mendeleev în legătură cu opiniile sale geochimice generale, care au fost prezentate, în special, în art. 2 și dezvoltat în continuare în prelegerea din 18 ianuarie 1871 (vezi mai sus, p. 224 din acest volum).

Extrasele date aici corespund pp. 238-239 p. X. Cuvintele dintre paranteze drepte nu sunt incluse în ediția ulterioară a acestei lucrări. (Pagina 230)

La ext. 5p (vezi nr. 17, p. 742 în volumul principal). Ediția (1875) a acestor prelegeri este păstrată în Muzeul-Arhiva Mendeleev. „Lista lucrărilor mele" spune despre ele: „Deși inscripția mea este pe foi, nu le-am citit, ci am făcut semnătură, pentru că era necesară pentru formalitățile de cenzură" (Arhiva, vol. I, p. 96) . De asemenea, indică faptul că acest curs a fost predat în 1873/74 la Sankt Petersburg. universitate și că prelegerile au fost „produse, se pare, de Krupsky". Prelegerile au fost publicate pentru prima dată în 1937 (vol. IV).

Cursul litografiat este subdivizat în prelegeri separate și în secțiuni tematice, cum ar fi ext. 2p. Este dedicat soluțiilor și constă din următoarele părți: o scurtă introducere; soluții; soluții de gaze, soluții de solide (mai multe fragmente pentru această carte sunt preluate din această secțiune din Anexa 5p); teoria soluțiilor (de aici și în ext. 5n luate, două fragmente).

În aceste prelegeri, se realizează ideea că anumiți compuși sunt conținuti în soluții. În secțiunea „Soluții de solide" prima referire este la criohidratul de clorură de sodiu (ext. It, ref. 1868). În anul următor (1875) Mendeleev va reveni din nou asupra acestei probleme (vezi ref. 1875 în add. It). Apoi, în prelegeri, este prezentată ideea că compresia maximă a unei soluții de alcool în apă corespunde raportului de îmbinare, adică este definită.

compus, după cum s-a dovedit în teza de doctorat a lui Mendeleev (add. 11).

În secțiunea „Teoria soluțiilor” sunt dezvoltate opinii generale asupra interconexiunii și tranzițiilor reciproce ale proceselor fizice și chimice și, în conformitate cu aceasta, asupra soluțiilor ca anumiți compuși. Prelegerile s-au susținut imediat după publicarea ed. 2 Fundamentele chimiei (pag. 232)

® Dossios a considerat dizolvarea ca fiind rezultatul unor forțe pur fizice și a împărțit brusc toate forțele în cele fizice și chimice. (Pagina 233)

La ext. 6p (vezi nr. 29, p. 744 în textul principal). Ediția acestor prelegeri este stocată în Muzeul-Arhiva Mendeleev. „Lista lucrărilor mele” spune despre ei: „Am citit-o din nou când a murit Butlerov. Nu știu care este înregistrarea, dar am vrut să fiu popular” (Arhiva, vol. I, p. 97). Prelegerile au fost publicate pentru prima dată în 1949 (vol. XV).

Întregul curs este format din 15 prelegeri. De fapt, se împarte în trei părți.

I. Primele cinci prelegeri și începutul celei de-a șasea sunt consacrate problemelor generale ale chimiei, în special doctrinei elementelor și legii periodice.

Cursul 1 este dedicat memoriei lui A. M. Butlerov, care a fost profesor la Cursurile superioare pentru femei. Mendeleev explică că „lucrările sale au avut ca scop să vadă partea invizibilă în tot ceea ce este vizibil și tangibil, înțelegând-o și demontând-o până la capăt. . ., să pătrundă prin vizibil în lumea invizibilă a acelor procese chimice pe care le-a studiat” (vol. XV, pp. 443-444). Ideea prezentată aici face eco, în special, celor prezentate în ext. 4p. Această temă este dezvoltată în continuare atunci când Mendeleev, în aceeași prelegere, vorbește despre posibilitatea pătrunderii în esența fenomenelor: „În mod evident, numai în legătura generală a tuturor fenomenelor se poate căuta răspunsul la întrebările referitoare la esența fenomenelor. Nu există o singură specialitate care ar fi atribuită pentru a ilumina orice parte a cunoașterii; posibilitatea de a înțelege o parte a cunoașterii este disponibilă prin totalitatea informațiilor furnizate de mai multe ramuri ale cunoașterii. Starea statică a corpurilor în raport cu altele este cea care este considerată în departamentele speciale de fizică” (Vol. XV, p. 444). Dar Mendeleev prevede imediat că starea statică nu există în niciun corp, în niciuna dintre stările sale, dovedind această poziție cu o serie de fapte din domeniul fizicii. De aici rezultă concluzia dată în extrasul din Lectura 1 (vezi Anexa 6p).

Aceeași idee despre structura internă a materiei și esența fenomenelor asociate acesteia, Mendeleev o expune mai departe în această prelegere: „Orice subiect de cunoaștere devine știință atunci când intră în

contact cu invizibilul și infinitul și când acest contact. devine clar, apoi se dovedește

stiinta pura. Știți că știința matematică începe în cursuri superioare tocmai cu doctrina infinitezimalului; mai știți că în fizică și chimie, cel puțin în măsura în care constituie o materie de învățământ superior, de la bun început trebuie să ne întoarcem nu numai la ceea ce simțim, ci să ne transferăm la acele relații în care materia este reprezentată în forma atomilor infinitezimali la distanțe infinitezimale și trebuie să judecăm în ei aceleași modificări pe care le observăm în experimentele noastre. Fizica și chimia încep cu studiul cantităților infinitezimale de materie și o discuție a fenomenelor care apar cu ea. În esență, această similitudine cu ceea ce se întâmplă în matematică este destul de clară: la fel cum împărțim în mod arbitrar curba acolo, tot așa și aici împărțim materia într-un număr de atomi pentru comoditate” (Vol. XV, pp. 447-448).

Această idee a fost reflectată ulterior în Fundamentele chimiei (vezi volumul principal, p. 603).

În același loc, ideea a fost exprimată la sfârșitul Lecției 1 și aici, în esență, se subliniază inseparabilitatea exteriorului și internului, fenomenelor și esenței: „Dacă ne adâncim în toate domeniile științei naturii, începând cu astronomie, fizică și chimie, atunci vom vedea aici fără a ne opri la unul extern, pătrunde adânc; cu alte cuvinte, știința naturii ca întreg organism nu constă dintr-unul intern sau unul extern, ci dintr-o combinație a acestora. . ." (Vol. XV, p. 448).

În aceeași legătură, în prelegerea 1, subiectul chimiei teoretice este definit, deoarece Mendeleev subliniază că atunci când o studiază, se înțelege o înțelegere a proceselor interne din chimie: „Sarcina chimiei teoretice nu este de a descrie părți individuale ale chimie, ci exclusiv pentru a prezenta acel invizibil . . . Chimia însăși constă în mișcare și aparține categoriei de fenomene considerate în câmpurile dinamice ale cunoașterii” (Vol. XV, p. 444).

Propunerea principală, prezentată în prelegerea 1, este de a distinge între fenomenele chimice ca statice și dinamice, ceea ce este în legătură cu multe dintre lucrările lui Mendeleev, de exemplu, art. 6 (vezi volumul principal, p. 101), ext. 2b (ibid., p. 381), ext. Ih, 5h etc.

Lecția 2 conține o indicație, extrem de importantă pentru istoria și logica chimiei, că inițial conceptul de corpuri simple (adică conceptul de element) a fost pur empiric, iar apoi a început să se bazeze pe solul învățăturii atomiste, adică, a devenit atomo-teoretic.

În Lectura 3, greutatea atomică este considerată ca o proprietate a unui element (dar nu a unui simplu corp), în legătură cu care autorul atinge din nou conceptul abstract al unui element.

623

Cursul 4 conține un tabel de elemente foarte important; tabel, întocmit, cel mai probabil, la sfârșitul anului 1886, vol. la scurt timp după descoperirea germaniului de către K. Winkler, și reprezintă (împreună cu Lectura 5) primul răspuns al lui Mendeleev la acest eveniment. Dacă descoperirea galiului a fost urmată imediat de art. Și și ext. li, scandiu - Art. 12. atunci aceste prelegeri au fost un răspuns direct la descoperirea germaniului. Tabelul elementelor din 1886 a apărut cinci ani mai târziu după tabelele incluse în ed. 4 „Fundamentals of Chemistry” (vezi add. 4a), și cu trei ani înainte publicat în ed. 5 (vezi add. 5a).

Comparativ cu un tabel similar din ed. 4 (add. 4a, p. XV) și datele privind greutatea atomică (add. 4a, p. XVI), în tabelul luat în considerare s-au făcut următoarele modificări: 1) „Ge 72” este inclus în loc de „? 72"; 2) semne eliminate? la „Te 125” și la „Os 192”; 3) elementele tipice de la H la Na nu sunt îngroșate și nu sunt subliniate. În consecință, în tabelul „ortografiat” din prelegerea 4 există o reproducere aproape exactă a tabelului din ed. 4 (Anex. 4a, p. XV) cu date privind greutatea atomică la p. XVI (Anex. 4a).

Față de acest tabel (în cursul 4), același tabel din ed. 5 (App. 5a, p. VII) și datele de greutate atomică (App. 5a, p. VIII) diferă în următoarele locuri: 1) Di are un ? iar greutatea sa atomică nu este dată; 2) în Co, în loc de greutatea atomică 58, s-a pus 581/2; Ga are 70 în loc de 69; Xie are 140 în loc de 142; Os are 191 în loc de 192; Pt are 196 în loc de 195; Au are 198 în loc de 196; Bi are 208 în loc de 209; Th are 232 în loc de 231. În consecință, după prelegerile din 1886/87, Mendeleev a introdus perfecționări în sistemul său periodic, în principal în ceea ce privește valorile greutăților atomice nou determinate experimental ale unui număr de elemente.

Argumentul din Lectura 4 că atunci când treceți de la siliciu „mai departe” (adică, la stânga în tabelul elementelor) ar trebui să dea compuși de hidrogen cu un număr mai mare de atomi de H decât SiH4, există o repetare a ideii anterioare despre existență. de BH5 și ASh5 (a se vedea articolul 3). Compușii LiH, NaH, CaH2 au fost descoperiți mai târziu (Foundations of Chemistry, ed. 8, pp. 245-246).

Cursul 5 prezintă datele lui Carnelly privind punctele de fierbere ale compușilor cloruri dispuși în sistemul periodic. Aici, aceste date sunt folosite pentru prima dată, de când volumul 1 al lucrării în două volume a lui Carnelli „Constante fizico-chimice Mclting și tabelele punctelor de fierbere” a fost publicat în 1885 r., t. ө. cu un an înainte de prelegerile lui Mendeleev, la. II - în 1887, adică în anul absolvirii lor. (Compară Fundamentals of Chemistry, ed. 5, 1889, p. 469 și st. 15, pp. 299 și 328-329 în volumul principal).

Această prelegere conține un lung tabel de elemente, corespunzând aproape exact celui dat la p. XVI în ed. 4 „Fundamentals of Chemistry” (vezi add. 4a).

În aceeași prelegere există un răspuns direct la descoperirea „în acest an” (1886) a germaniului.

Lectura 6 (la începutul ei) prezintă lucrarea lui Rydberg realizată în Suedia (în orașul Lund) și publicată în 1885, adică cu un an înainte de începerea prelegerii. Mai târziu (în ed. 5 din Fundamentals of Chemistry, pp. 462, 464) Mendeleev face referire la aceste lucrări (cf. articolele 13 și 15, pp. 217 și 320 în volumul principal).

II. Următoarele șapte prelegeri (inclusiv sfârșitul celei de-a șasea) sunt dedicate soluțiilor”, unele dintre aceste prelegeri sunt dedicate criticii conceptului mecanicist, în special criticii așa-numitei legi a echirezistenței propuse de Kopp; în acest sens, aceste prelegeri continuă linia lucrărilor anterioare ale lui Mendeleev (vezi add. 2j, 2k, 3n et al.).

La fel ca în secțiunea anterioară a prelegerilor, Mendeleev a folosit cele mai recente date științifice pentru acea vreme referitoare la dezvoltarea legii periodice (lucrările lui Rydberg și Carnelly în 1885, rapoarte despre descoperirea germaniului de către Winkler în 1886 etc.) , așa că în secțiunea Despre soluții, a subliniat cele mai recente progrese ale fizicii și chimiei în acest domeniu, inclusiv rezultatele propriilor sale lucrări, pe care le-a desfășurat în 1884-1885. (Vezi Ap. 31 și rezumate în Ap. T), ca să nu mai vorbim de lucrările anterioare (Vezi Ap. 11). Totodată, aceste prelegeri au reflectat pregătirea lucrării finale despre soluții, efectuată în 1887 (vezi add. 41).

III. Ultimele trei prelegeri tratează întrebări* de dinamică chimică interpretate din punctul de vedere al principiilor mecanicii. Lectura 13 este dedicată doctrinei reacțiilor chimice, în special, reacțiilor de substituție: conținutul său este în legătură cu abstractul „Despre legea substituțiilor” (ap. 2i) și servește ca o aproximare suplimentară la ext. Ih. În aceste lucrări, precum și în Lectura 13, se realizează una și aceeași idee - o încercare de a aplica cel de-al treilea principiu al mecanicii newtoniene la fenomenul substituției. Referindu-se la crearea lui Newton, Mendeleev spune: „... luptă involuntar pentru mecanică, datorită simplității și accesibilității sale, toate celelalte cunoștințe experimentale - astronomie, fizică și fiziologie. Oricât de regretabil ar părea unora care tind să creadă că într-un organism viu există, pe lângă principiul spiritual, o diferență corporală independentă, cu toate acestea, într-un organism, înțelegerea sa ar trebui să se străduiască să reducă complexul la cel mai simplu. , invizibil la vizibil, ascuns la evident. Întotdeauna a fost și va fi întotdeauna și nu poate fi altfel, pentru că întregul studiu al ascunsului nu poate fi redus la altceva decât la deschis. Newton a pus

bazele principale pentru acest studiu al naturii în Principia mathematica philosophiae naturalis. . . Între astfel de axiome și legile pe care le-a dat Newton în creația sa, există unul dintre principiile care face posibilă înțelegerea esenței reacției de substituție. Aceasta este, ca să spunem așa, a treia axiomă mecanică, pe care el a fost primul care a propus-o și care este cunoscută sub numele de cea de-a treia lege a lui Newton și se află neclintit în baza

vaniya reprezentări mecanice. Este atât de simplu încât Newton nu a fost nevoit să-l dezvolte. El o ilustrează cu un exemplu scurt. Această axiomă sună după cum urmează: acțiunea este întotdeauna egală cu reacția” (Vol. XV, pp. 562-563).

Mai mult, numind o particulă (adică o moleculă) „unitate de raționament chimic” (în sensul unei unități chimice), Mendeleev spune: „O particulă dă conceptul de atom, de reacții, de structură și compoziție; de asemenea, leagă chimia cu fizica și, în consecință, trebuie luată ca bază în mecanică. În consecință, acele forțe care acționează în particule trebuie să fie supuse cercetării mecanice. Dar acest subiect în detaliul său, în particularitățile sau studiul său atent, trebuie în mod necesar să fie asociat cu un număr infinit de ipoteze de acest fel, dintre care fiecare ipoteză necesită verificare pentru a servi drept bază pentru o teorie a subiectului. Și, prin urmare, pentru a fi cel mai atent, în acest subiect doar bazele mecanicii pot fi aplicate conceptului de particule. Și dacă da, atunci a treia lege a lui Newton poate fi aplicată cu ușurință compușilor chimici. . . Dacă o particulă este complexă, atunci părțile pot fi distinse în ea. Cum sunt ele legate? Fie că este așa, ca o frânghie cu un mișcător de piatră, sau într-un alt fel, nu contează. Desigur, nu există o frânghie, ci niște forțe: dar, în orice caz, aceste forțe se leagă; prin urmare, există o acțiune a unei jumătăți a particulei asupra celeilalte și, în consecință, acțiunea unei jumătăți a particulei asupra celeilalte trebuie să fie egală cu interacțiunea acestei ultime asupra primei. Iată aplicarea axiomei, care urmează imediat în cel mai elementar mod, fără nici o noțiune ipotetică. Și dacă este așa, dacă acțiunile unei [părți] a particulei pe cealaltă și înapoi sunt egale, atunci, în consecință, acțiunea chimică a acestor două părți trebuie să fie egală, adică se înlocuiesc reciproc. Acesta este principiul substituției, adică, cu alte cuvinte, să luăm o particulă, să o împărțim mental în două părți; în orice caz, aceste {părți} ale particulei prin acțiunea lor una asupra celeilalte vor fi egale între ele și, în consecință, aceste două părți ale unei particule în alte cazuri, dacă există o altă particulă, atunci {partea} din aceasta a doua poate lua locul {partei} din prima și în locul {partei} primei {-parte} a celei de-a doua, și nimic nu se va schimba și echilibrul se va menține, deoarece aceste particule sunt egale din punct de vedere chimic unul față de celălalt și, conform principiului mecanic, ar trebui să acționeze în același mod. Acesta este principiul substituției” (Vol. XV, pp. 564-565).

La sfârșitul prelegerii, există considerații foarte importante care permit o înțelegere mai profundă a modului în care structura Fundamentelor chimiei a fost concepută inițial cu o împărțire în patru grupuri de elemente, dând compușii lor principali ca unul, doi, trei. - și patru atomice. Iată, în prelegeri, legătura directă a acestei idei originale cu teoria

tipurile Gerard. Mendeleev spune: „Să luăm acele patru tipuri care, conform înțelesului învățăturilor lui Gerard, au fost expuse ca principalele forme de clădiri, în care atomii sunt compuși ca principalele tipuri de arhitectură; la fel cum există ordine de coloane, există și anumite ordine de particule; aceste forme se numesc tipuri. La fel ca principalele tipuri de arhitectură, tipurile de arhitectură externă a particulelor au fost întotdeauna puțin recunoscute; alte forme complexe, cum ar fi formele „creț” ale arhitecturii, pot fi recunoscute ca fiind divizibile în suma celor mai simple forme de particule. Există puține tipuri sau forme de bază: HC1, H_2O, H_3N și H_4C, adică fiecare element este reprezentat cu 1, 2, 3, 4 atomi de hidrogen, iar restul poate fi obținut din aceste tipuri prin transformări. Dacă ne întoarcem la aceste tipuri de bază, va fi ușor de înțeles principiul substituției. Particula HC1 are 1 atom de clor și hidrogen, prin urmare, H și C1 sunt echivalente între ele, ceea ce se exprimă prin faptul că C1 este monoatomic și H este monoatomic. Dar când spunem monoatomic, avem în vedere nu o latură - unirea uneia cu una, ci și cealaltă - înlocuirea, de asemenea, una cu una, căreia îi aparțin toate fenomenele de metalpsie. . ." (Vol. XV, p. 565-566).

Având în vedere diferitele moduri în care moleculele de H_2O și NH_3 pot fi împărțite în părți, Mendeleev concluzionează: „Același lucru este valabil și pentru gazul de mlaștină, pentru care este posibilă următoarea diviziune: CH_3 / H și un alt tip de substituție CH_2 / H_2, adică ɵ . acesta este tipul de substituție care apare atunci când gazul de mlaștină se transformă în etilenă: $CH_2 \cdot CH_2 = C_2H_4$. Al treilea tip de diviziune CH/H_3 este înlocuirea lui H_3 cu CH și, în final, cu C/H_4. După cum primul tip spune că clorul este monoatomic, așa că acesta din urmă spune că carbonul este cu patru atomici. Deci această idee, pe care nu o voi dezvolta mai departe, este în concordanță cu tipul de doctrină chimică în care elementele diferă în atomicitatea lor ”(Vol. XV, p. 566). (Vezi ed. 8 din Fundamentals of Chemistry, p. 147).

Cursul 14 este dedicat dinamicii chimice. Începe acolo unde s-a încheiat prelegerea anterioară și anume „dezvoltarea conceptului de natură a reacțiilor de substituție în sensul legii mecanice, conform căreia acțiunea este egală cu reacția” (Vol. XV, p. 567). Mendeleev subliniază că și-ar dori să dezvolte mai în detaliu (dar nu există timp) „aplicarea acestei idei la înțelegerea nu numai a acelor fenomene de substituție obișnuite care apar în studiul elementelor chimiei anorganice, ci și a substanțe organice” (ibid.).

Mai departe, Mendeleev dezvoltă ideea pe care a prezentat-o încă de la sfârșitul anului 1870 (cf. concluzia art. 6 și add. 2b, p. 381 în volumul principal): reprezintă faptul că un compus chimic este un cristal imobil, ca să spunem așa, în care se formează atomii {în} particule, ca și atomii

într-un cristal sunt strâns grupate în jurul unui anumit tip de centre sau planuri, în timp ce, după părerea mea, tot ceea ce putem înțelege în acest sens în prezent ne face să credem că nu există odihnă în natură, ci doar echilibrul dinamic este posibil. , iar locația imobilă a unuia lângă cealaltă este o presupunere artificială, irelevantă. Și este necesar să se evidențieze o astfel de reprezentare în care mobilitatea și, ca să spunem așa, mișcarea unor particule printre altele să fie de conceput” (Vol. XV, p. 569). Aceste gânduri sunt dezvoltate în continuare doi ani mai târziu, în 1889, în ext. Ih și în ed. 5 Fundamente ale chimiei.

După aceasta, Mendeleev trece la problemele de dinamică chimică propriu-zisă și, în special, ia în considerare reacțiile reversibile.

Cursul 15, ultima, este dedicată legii acțiunii în masă a lui Guldberg și Waage. Opa încheie cu următorul raționament de natură profund filozofică: „În viață, peste tot întâlnim diversitatea la fiecare pas, Se poate spune că în lipsa rudimentelor educației, peste tot se vede doar diferența. Primul rudiment de înțelegere a oricărui subiect – științific, statal sau religios – constă în înțelegerea unității și comunității. Știți de la fizică, mecanică, matematică, chimie, la ce principii generale duce studiul obiectelor gândirea logică. Dar dacă în prezent nu există nicio îndoială că principiile mecanice sunt complet generale, atunci, pe lângă aceste principii de generalitate și unitate, este necesar să recunoaștem și principiile individualității. Sub forma elementelor chimice se realizează acest individualism, iar în legile care guvernează aceste individualități, rezultă că asupra caracteristicilor individuale domnește și un principiu comun. Așadar, mi se pare, este posibil să formulăm totalitatea informațiilor despre natură disponibile în timpul nostru într-o poziție atât de generală: mecanic totul este omogen, în timp ce materialul reprezintă făuri ale individualității. A te gândi și aici la unitate înseamnă a cădea în visele alchimiștilor” (Vol. XV, pp. 584-585).

Aceste gânduri finale sunt legate de un raport publicat cu puțin timp înainte (ianuarie 1886) (vezi ext. If); doi ani mai târziu au fost dezvoltate în art. 13 și în ed. 5 Fundamente ale chimiei. (Pagina 235)

La completările O

Aceste anexe și anexele ulterioare conțin scurte fragmente din diverse ediții ale „Principiilor chimiei”, referitoare la legea periodică și modificările asociate ale greutăților atomice ale elementelor deja

cunoscute și predicția proprietăților elementelor încă nedescoperite cu confirmarea lor ulterioară.

40*

În ext. o Include extrase suplimentare (comparativ cu volumul principal) din Fundamentals of Chemistry, ed. 1, care se referă într-un fel sau altul la pregătirea descoperirii legii periodice (numele 1 și 2), rapoartele despre aceasta (prefața părții 1), dezvoltarea acesteia pe elemente cu greutăți atomice neclare (numărul 3) și general concluzii legate de, în cele din urmă, cu aceeași descoperire (Numărul 4).

Titlul original de „Fundamentals of Chemistry” a fost mai amplu, după cum se vede din anunțul plasat pe manta de praf din spate, vol. 1, nr. Eu LRHO:

„Fundamentals of Chemistry, sau o prezentare publică și de înțeles a informațiilor despre chimia anorganică, teoria și aplicațiile sale de D. Mendeleev. Problema 1. '92 desene și pagini 400. Prețul abonamentului pentru 4 numere este de 6 ruble. si greutati, pentru fiecare emisiune pentru 2l. Problema II - greutate. 2 f.

Amplasat in ext. Extractele de O servesc ca o completare directa a ext. În și parțial la ext. Ia în volumul principal.

La ext. Io. Această listă de elemente (fără a indica greutățile atomice) a fost, se pare, folosită de Mendeleev la alcătuirea cardurilor de elemente, cu ajutorul cărora s-a făcut descoperirea legii periodice. În v. 1009 al bibliotecii personale a lui Mendeleev, greutățile atomice ale aproape tuturor elementelor sunt scrise de mână în marginile acestei liste, iar valorile lor, cu foarte puține excepții, coincid cu cele care apar în tabelul de proiect (vezi f. 1, art. .1) . Pe baza acestor date și a unui număr de alte date, putem concluziona că atribuirea greutăților atomice acestei liste a precedat imediat descoperirea legii periodice. (pag. 278)

La ext. 2o. Acest pasaj se alătură tabelului elementelor din ed. 1 „Fundamentals of Chemistry” (vezi anexa la, p. 339 în volumul principal). Acesta mărturisește că schița originală a lui Mendeleev a prezentării Fundamentelor chimiei s-a bazat într-adevăr pe principiul atomicității. Abia după ce s-a convins de inadecvarea acestui principiu în scopul creării cărții sale, Mendeleev a trecut la un alt principiu, și anume, la aranjarea elementelor în funcție de mărimea greutăților lor atomice. Totuși, această trecere de la un principiu la altul nu a fost reflectată în edițiile ulterioare în prezentarea materialului primei părți a cărții. (pag. 283)

La ext. Zo. Prima parte a „Fundamentals of Chemistry” a constat din două numere (numerele 1 și 2) și o prefață la aceasta, scrisă în martie

1869, vol. deja după descoperirea legii periodice. Această prefață, pe lângă considerațiile de natură metodologică, conține un mesaj foarte important despre crearea unui sistem de elemente, în care elementele sunt distribuite pe grupe și greutăți atomice, și se indică faptul că acest sistem va fi iluminat.

cățeluș în partea a doua a cărții. De mare importanţă este indicaţia că sub-. principiul comun obligatoriu care devine pentru chimie ar trebui căutat în stabilirea unei legături reciproce între latura cantitativă a transformărilor chimice și relațiile calitative. Urmând acest drum, însuși Mendeleev a descoperit legea periodică, care concretizează legea generală a dialecticii despre trecerea modificărilor cantitative în cele calitative.

La sfârșitul capitolului 2, partea 1 din Fundamentele chimiei (ed. 1), această idee este dezvoltată mai detaliat: chimia. Fără descoperirea legilor exacte care guvernează acest tip de relație, nu mai pot fi de așteptat progrese în teoria științei noastre. Un studiu al relațiilor cantitative, care constituie acum subiectul principal al cercetării chimice, nu poate conduce la rezolvarea problemei principale a chimiei, se va distinge întotdeauna prin unilateralitate. Dar trebuie remarcat că această unilateralitate este determinată nu numai de motive istorice, ci de însăși esența problemei: relațiile cantitative sunt mai simple decât cele calitative” (Vol. XIII, p. 95).

Cu astfel de gânduri, Mendeleev a început să scrie Fundamentele chimiei și apoi s-a apropiat de descoperirea legii periodice. {pag. 286)

La ext. 4o. În această ext. Următoarele puncte sunt importante: 1) o indicație că Ce și sateliții săi și, de asemenea, eventual, metalele gadolinite (Y și Er) ar trebui să fie localizate în sistem în apropierea grupurilor Zn și Cd; această idee a fost reflectată în mod repetat în încercările lui Mendeleev de a plasa Ce lângă aceste metale, presupunând Ce = 92 (vezi, de exemplu, f. 6 la p. 33 în volumul principal); 2) considerația că presupusul element terbiu de pământuri rare nu există în realitate; acest lucru s-a reflectat chiar de la descoperirea legii periodice, când Mendeleev a exclus terbiul din numărul de elemente care trebuiau plasate în tabel (vezi Art. 1, f. 7), unde în margini, în colțul din dreapta sus, există este o intrare: „Ter {bium} 37,7/75,4. Nu există} conform lui B(unzen}”; mai târziu Mendeleev nu a recunoscut niciodată existența acestui element; 3) ideea că toriul, poate, aparține și el acestui grup de elemente, dar se găsește separat de acestea și este mai asemănător la zirconiu și, prin urmare, va fi descris împreună cu acesta. Toriul Mendeleev atribuia la acea vreme o greutate atomică de 118, pe baza compoziției oxidului Th O (vezi art. 1), dar zirconiul, evident, este un metal cu patru atomi (Mendeleev subliniază patrudimensionalitatea sa într-un număr de manuscrise prin scrierea formulei ZrO_2, vezi, de exemplu, f. 7, punctul 1); dacă se recunoaște că TC este un analog al Zr, atunci oxidului de toriu ar trebui să i se atribuie, de asemenea, nu formula Th O, ci o

formulă comună oxidului de Zr, adică. ThO_2. Mendeleev a ajuns curând la această idee (vezi f. 10 pe insertul dintre pp. 62/63 în volumul principal); 4) pre-»

poziția conform căreia oxidul de lantan ar trebui să aibă o compoziție corespunzătoare formulei R_2O_3, și nu RO, așa cum era acceptat până atunci; dar o astfel de schimbare a compoziției oxidului ar fi trebuit să implice o creștere a greutății atomice a lui La fi de o dată și jumătate: de la La \u003d 94 (a se vedea art. 1) la La \u003d 141. La scurt timp după aceasta, Mendeleev a crescut într-adevăr greutatea atomică a lantanului și a tuturor metalelor cerite într-un mod corespunzător, schimbând formula oxizilor lor de la RO la R_2O_3 (vezi F. 9 și 10 în Art. 5); 5) o presupunere similară, Ito, compoziția celui mai mare oxid de uraniu nu este U_2O_3, ci UO_3, din care greutatea atomică se obține de două ori față de cea acceptată anterior: fiMecTO U = 120, rezultă U = 240 (vezi acelasi f. 9 si 10).

Astfel, începând de la mijlocul anului 1869, când capitolele din Tsyp. 3 din Fundamentals of Chemistry (ed. 1), iar până în martie 1870, când a fost publicat acest număr, Mendeleev a abordat din diverse părți dezvoltarea Sistemului Natural de Elemente, pe care l-a întocmit în toamna anului 1870 și în care a realizat succesiv. exact aceleași modificări în compoziția oxizilor U, La etc., respectiv, în valorile greutăților lor atomice, care au fost deja subliniate în voi. 3 Fundamente ale chimiei. (Pagina 288)

La ext. 5o. Iată începutul concluziei care precede textul inclus în volumul principal (ap. 3b). În carte în sine, concluzia nu are un titlu special; este pur și simplu separat printr-o bară de textul precedent. Dar pe paginile sale pare există subsoluri: „În loc de concluzie”, iar cuprinsul scrie: „Concluzie”. Pe această bază, editorii au dat titlul „Concluzie” pentru această secțiune a cărții.

Începutul concluziei are un subsol (pe o pagină ciudată): „Perspectivă chimică”, care este acceptat de editori ca subtitlu. (Pagina 299)

La completări

(Vezi #16, p. 742 în volumul principal). Aici sunt incluse câteva fragmente care reprezintă inserțiile realizate de autor în Fundamentele sale de chimie după februarie 1871, adică după publicarea ed. 1 din această carte. Din vol. a 3-a ed. 1 a fost scrisă în 1899 și a fost finalizată probabil chiar la începutul anului 1870, este destul de clar că nu cuprindea ideile pe care Mendeleev le-a dezvoltat în toamnă și mai ales la sfârșitul lunii noiembrie 1870 (articolele 5 și 6) . Mai mult, primele capitole ale nr. 3 au fost scrise chiar la începutul anului 1869 și, prin urmare, nu puteau reflecta nu numai lucrările numite, ci și pe cele anterioare (v. 1, 2, 3 și 4). În acest sens, autorul realizează inserții în capitolele corespunzătoare din partea a doua a cărții, reflectând ideile dezvoltate de el ulterior. Acest lucru

se aplică în special ideilor expuse la art. 7, scris ca un rezumat, care rezumă toți cei aproape trei ani de muncă pe periodic

konom. Artă. 7 și următoarele art. 8 și 9, precum și o serie de mesaje făcute la sfârșitul anului 1871, au fost create tocmai în momentul în care ed. 2 din Fundamentele chimiei și, prin urmare, este firesc ca ideile și prevederile cuprinse în acestea să-și găsească răspuns în acele inserții pe care autorul le-a realizat în noua ediție a cărții sale în curs de pregătire.

Pentru ed. 2, este scrisă o prefață separată, despre care se spune: „Esența și majoritatea detaliilor din ediția a II-a sunt aceleași ca în prima, dar este completată de cele mai importante noi descoperiri și corectată în multe locuri. Munca editorială a noii ediții și completări mi-a fost împărtășită pentru prima parte de G. G. Gustavson, căruia consider că este de datoria mea să-mi exprim aici sincera mulțumire.

august 1872 (Ora finală a tipăririi volumului I al ediției a II-a).

Iată doar fragmente din partea a doua a Fundamentelor chimiei (ed. 2), întrucât doar această parte vorbește despre legea periodică. Ed. partea a doua. 2 a fost publicat în 1873.

La ext. 1r. La p. 45. Aici insertul reflectă concluzia de la art. 4. (pag. 303)

Până la p. 238. Inserarea este legată de conținutul secțiunii 5 din art. 7. (pag. 304)

La p. 244. Din nou legătură cu art. 4. (pag. 305)

La p. 362. Aceasta reflectă ceea ce s-a descoperit în legătură cu dependența oxizilor superiori formatori de sare de greutatea atomică în toamna anului 1870 (vs. 5 și 6) și mai târziu (vs. 7). (Pagina 306)

Până la p. 354. Cu privire la legea substituției, a se vedea secțiunea 6 din art. 7. (pag. 307)

La ext. 2r. La p. 531. În emisiune. 3 Fundamentele chimiei, ed. 1 despre modificarea greutății atomice a uraniului se spune foarte probabil (scris la sfârșitul anului 1869 sau la începutul anului 1870); în toamna anului 1870, și mai ales la sfârșitul lunii noiembrie a acestui an, greutatea atomică a uraniului a fost schimbată ferm de la 120 la 240. În consecință, s-au făcut paralele și s-au stabilit analogii între uraniu și alți membri ai grupului VI de elemente. (vezi Arhiva Științifică, vol. 1, pp. 608-609), precum și diferențele de greutăți atomice în cadrul grupurilor (vezi ibid., pp. 612-613). Mai târziu, aceleași gânduri au fost dezvoltate în v. 7 (vezi secțiunea 3). (Pagina 309)

La p. 687. Aici s-au reflectat gândurile exprimate într-un număr de articole de la sfârșitul anilor 1870 și 1871 (articolele 5, 6 și 7). În art. 7 vezi mai multe despre aceasta în secțiunea 3. {p. 312)

La ext. Sp. Până la p. 756. Acesta este singurul exemplu despre cum, chiar înainte de descoperirea elementului necunoscut, a prezis pe baza periodicului

legendă. Acest lucru se explică aparent prin faptul că Mendeleev era sigur de descoperirea iminentă a acestui element, căutarea pe care el însuși a întreprins-o tocmai în 1871, adică. la momentul în care se pregătea publicaţia. 2 Fundamentele chimiei. (pag. 313)

Până la p. 779. Insertul tratează aceleași probleme care sunt expuse în secțiunea 3 din art. 7 și în comunicarea din 24 august 1871 (add. 2i). (pag. 313)

La p. 790. Aici se reflectă numeroase studii efectuate de Mendeleev în 1870-1871. cu privire la cerite și gadolinite (articolele 5.6 și 7), și cu privire la ytriu, raport special făcut în decembrie 1871 (articolul 9). Toate aceste studii nu sunt reflectate doar în casetele citate aici, ci sunt dezvoltate în continuare în art. 10, care a fost scris imediat după ei (în 1873). (Pagina 316)

La ext. 4r. Până la p. 922. Concluzia reflectă unele dintre prevederile secțiunii 6 din art. 7. (pag. 317)

R adăugări Q

(Vezi nr. 22, p. 743 în volumul principal). Aceasta include extrase din 3 din „Fundamentele chimiei” și în întregime (cu excepția a două tabele tipărite în volumul principal) Capitolul 27, consacrat legii periodice. Principalul eveniment care a avut loc între publicarea ediției a 2-a (1873) și a 3-a (1877) a Fundamentelor chimiei a fost descoperirea ekaaluminiului, prezisă de Mendeleev, întruchipat în galiu (1875). Aceasta este prima confirmare izbitoare și incontestabilă a predicției deduse logic din legea periodică, i-a dat lui Mendeleev încredere deplină în adevărul legii periodice în sine, despre care scrie în prefața ed. 3 din cartea lui. În acest sens, în Fundamentele chimiei, el evidențiază un capitol special dedicat în mod special legii periodice (capitolul 27), iar în toate celelalte capitole el urmează mai strict și mai consecvent principiul dependenței periodice a proprietăților elementelor de greutatea lor atomică.

La ext. lq. La Prefață. Prefața subliniază ideea de mai sus despre aprobarea legii periodice în știință datorită verificării acesteia în practică, în primul rând datorită descoperirii ekaaluminiului prevăzut. Prefața este datată iunie 1877 (vezi p. XI). (pag. 318)

Până la p. VI. În ed. 4 (la p. VII) acest pasaj este redactat diferit: „Eu însumi am încercat să găsesc o asemenea legătură; stă la baza sistemului periodic de elemente căruia îi este subordonată întreaga mea expunere. (Str, 318}

® În cca, ne referim la art. 5. și 7. (pag. 318)

Până la p. 64. Următoarea este o explicație a fonturilor, care coincide cu cea dată în anexă. IO (vezi, wp. 278 din acest volum). (pag. 320)

La p. 65. La lista corpurilor simple. Spre deosebire de modul în care această listă este dată în ordine alfabetică în cele două ediții anterioare, aici nu este dată alfabetic, ci după mărimea greutății atomice a elementelor. În acest sens, valorile greutăților lor atomice, care au fost în general absente în ed. 1 și 2D în listele respective. În plus, formulele compușilor care au apărut în tabelele „Sistemul natural al elementelor” anexate la părțile a doua ale Fundamentelor chimiei, ed. 1 și 2 (vezi ambele părți ale insertului între pp. 340-341 în volumul principal). Aceste date lipseau și din listele anterioare. Lista este completată cu galiu, pentru care o greutate atomică încă nestabilită (Ga = 68?), două formule de compuși ($Ga2O3$ și $GaX3$), precum și faptul că se găsește în amestecul de zinc, unde a fost descoperit. de Lecoq de Boisbaudran, sunt indicate. (Pagina 320)

La p. 67. În ed. 4 din Fundamentele chimiei (p. 59), semnul de întrebare de lângă greutatea atomică (68) a fost eliminat din galiu, deoarece valoarea acestuia a fost evident confirmată; cuvântul „Gallium” este scris cu caractere regulate în loc de nonpareil, așa cum a fost cazul în ed. 3; sa adăugat formula de alaun $KGaS2O8$ $12H2O$ deoarece astfel de alaun au fost obținuți și studiati; la cuvintele „în amestec de zinc”, stând în ed. 3, a adăugat: „descoperit de Lecoq de Boisbeau-dran, prezis de legea periodică, ca ecaaluminiu”. (pag. 323)

La ext. 2q. Acesta este primul capitol special alocat în Fundamentele Chimiei legii periodice și de atunci a devenit capitolul central al întregii cărți. Numele ei s-a păstrat în următoarea ediție, a IV-a, a cărții și începând cu ed. 5 a fost schimbat cu altceva: „Asemănarea elementelor și legea periodică”. Asa a ramas in editie. 8 (vezi art. 15). Subtitlul, care enumeră „cele patru părți ale cazului”, a fost reținut și în ed. 4, iar apoi omis și parțial apărut doar în subsol (vezi art. 15).

În ed. 3 pentru cap. 27 a introdus următoarele anteturi și subsoluri:

p. 831. „Izomorfism”.

p. 833. „Compunerea izomorfilor”.

p. 835. „Istoria izomorfismului”.

p. 837. „Homeomorfism”.

p. 839. „Hemimorfism”.

p. 841. „Forme de compuși”.

p. 843. „Forme de oxizi”.

p. 845. „Oxizi clorhidric mai mari”, p. 847. „Sistem periodic”, p. 849. „Periodicitatea proprietăților”.

p. 851. „Elemente necunoscute”, p. 853. „Grupuri, serii și perioade”, p. 855, 857 și 859. „Volume specifice”.

Note despre adăugările 2q și 3q la volumul prezent

Prima parte a cap. 27 este dedicat izomorfismului (pp. 327-341); aici sunt folosite în mare măsură materialele primei teze a autorului ■ (ext. lj şi 1k). A doua parte a capitolului discută problema formelor compușilor, în special a formelor oxizilor (pp. 341-348); iată, practic, o declarație despre ceea ce a ajuns autorul în v. 4 și parțial în art. 5. 6, 7 și 8, precum și în ext. 4j. Următoarea secțiune conține apoi o prezentare a legii periodice cu o examinare detaliată a sistemului periodic de elemente construit pe baza acesteia (pp. 348-357); aici toate lucrările anterioare ale autorului, legate direct sau indirect de legea periodică, sunt larg utilizate și generalizate, iar din cele premergătoare descoperirii sale - ext. 3j. În fine, partea finală a capitolului este dedicată unor volume specifice (pp. 357-362); iată rezultatele atât ale studiilor anterioare ale autorului - teza de master (add. 2j și 2k), cât și ale lucrărilor sale ulterioare legate de studiul dependenței unor volume specifice, în special atomice, de greutatea atomică a elementelor (articolul 3) . (Pagina 327)

La p. 848. Acest tabel este dat în întregime la p. 343 în volumul principal. (Pagina 350)

La p. 853. Există o greșeală de tipar în carte: în loc de $TiCI_4$ există $SiCl_4$ secundar; Acest lucru a fost corectat în edițiile ulterioare. (pag. 355)

® În ed. 4 (p. 684) după paragraful 7, s-a adăugat un alt alineat (alineatul 8), care descrie descoperirea făcută de Carnelly în 1879; vezi ext. Ig (pag. 356)

La p. 854. Aceasta este o dezvoltare a ideii pe care autorul a exprimat-o încă din 1871 în art. 7 (vezi p. 121 din volumul principal). (Pagina 356)

La p. 856. În ed. 4 (p. 686), după aceasta există o mică inserție: „Setul total de date reprezintă următoarele: în perioade mari (începând cu K, Rb, Cs și terminând cu Cl, Br, J, p. 679) extrem membrii (corpurile simple de energie) au o densitate mică și un volum mare, în timp ce cei intermediari au o densitate mare și un volum mai mic, adică odată cu creșterea greutății atomice, densitatea crește și scade,

crește și scade din nou, etc., energia scade odată cu creșterea densității, iar cea mai mare densitate este caracteristică celor mai grele greutatea unui atom și celor mai puțin energetice corpuri simple. (Pagina 358)

La p. 860. Concluzii din cap. 27 se păstrează în ed. 4 cărți, și omis în edițiile ulterioare, așa cum se face pentru toate capitolele. (Pagina 363)

La ext. 3q. În această ext. sunt rezumate datele privind descoperirea galiului și elucidarea proprietăților sale chimice și fizice. În special, aici există o legătură directă cu art. Și, care a fost dedicat aceleiași probleme. ^P. 364)

La adaosuri Ή

(Vezi #23, p. 743 în volumul principal). Aceasta include extrase din 4 „Fundamentele chimiei”, privind legea periodică. Dacă între publicarea ed. 2 și 3 cărți, evenimentul principal a fost descoperirea galiului, care a determinat natura ed. 3, apoi, la rândul său, același eveniment important dintre publicarea ed. 3 și 4 a fost descoperirea scandiului (ecabor), prezisă pe baza legii periodice în același mod în care a fost prezis galiul (ekaaluminiu). În consecință, în lista „corpurilor simple” (adică, elemente chimice), Mendeleev a făcut o inserție (vezi ed. 4 din Fundamentals of Chemistry, p. 58):

„44 Sc Scandium. Metal. Descoperit de Nilson în 1880, prezis de sistemul periodic în 1870 ca ekabor.

(Există o greșeală de tipar în carte: în loc de 1870, este 1873 ca dată de prezicere a ekabor).

Scandiul a fost descoperit de Nilson încă din 1879, dar abia în 1880 s-a dovedit identitatea sa cu Ekaborul prezis.

În ext. R este un fragment lung din ed. 4 „Fundamentals of Chemistry”, referitoare la elementele pământurilor rare, iar acest lucru a fost realizat pe baza a două considerații: 1) scandiul a fost descoperit doar în studiul acestor elemente și 2) în ultimele două ediții ale cărții sale, Mendeleev. a omis tot ce a scris mai devreme în Fundamentals of Chemistry despre aceste elemente, deoarece la cererea sa Bohuslav Brauner a scris un articol despre elementele pământurilor rare, în special pentru Fundamentals of Chemistry (vezi add. 2e). Prin urmare, părea necesar să se includă în volumul suplimentar ceea ce însuși Mendeleev a scris despre aceste elemente.

Conținutul capitolelor relevante ed. 4 din Fundamentele chimiei este direct legată de art. 12, precum și cu art. 5 și 10.

Prefață la partea 1 ed. 4 cărți datate septembrie 1881 (vezi p. XIV); chiar la sfârșitul părții 2 este tipărit: „A doua parte a fost corectată și indexul alfabetic a fost întocmit de A.I. Pavlinov. ianuarie 1882”.

La ext. 1 g În comparație cu edițiile anterioare ale cărții, în special ed. 1, precum și în comparație cu alte lucrări ale autorului anilor 50, 60 și 70, în ed. 4, o abatere de la opiniile anterioare privind convertibilitatea elementelor și complexitatea structurii atomilor înșiși (formarea lor din „ultimatums”) este clar conturată. Acum, la începutul anilor 1980, Mendeleev a început să sublinieze din ce în ce mai mult originalitatea elementelor chimice, individualitatea lor, lipsa de dovezi și apoi îndoielile convertibilității lor unele în altele, descompunerea lor. Acest lucru este dovedit, în special, de citatul „ext. 1d două fragmente din Ch. 2 și cap. 22 (pag. 370)

Până la p. 53. Această notă este de la ed. 4 la locul următor în cartea „Corpurile simple sunt incapabile să se transforme unele în altele, cel puțin nu s-a observat până acum un singur caz de astfel de transformare și, prin urmare, în prezent este imposibil să se transforme un metal în altul. Cu toate acestea, acest lucru nu exclude posibilitatea unei astfel de transformări, dar până acum nu există un singur fapt care să justifice în vreun fel ideea complexității corpurilor simple.

Acest loc a fost în toate edițiile anterioare ale cărții, începând cu ed. 1 (vezi Opere, vol. XIII, p. 71-72). Scopul notei a fost de a sublinia dubiul asumării ideii de complexitate și destructibilitate a elementelor chimice. În edițiile ulterioare, acest text a fost completat și modificat (vezi add. 4s). (Pagina 371)

La p. 56. Aceasta este o completare la nota pe care autorul a făcut-o în ed. 3 (vezi add. Iq). (Pagina 371)

La ext. 2 ani. La p. 745. Aici, cu privire la galiu, se exprimă aceleași gânduri ca și în art. 11 și ext. 2c (într-o scrisoare către Queneville, scrisă în 1879, cu puțin timp înainte de publicarea ed. 4 din Fundamentals of Chemistry). (Pagina 374)

La p. 746. Această însemnare este de la ed. 4 la fraza care a apărut prima dată în ed. 3 (vezi add. 3q, p. 366): „În 1875, Lecoq de Boisbaudran, care a lucrat intens la studii spectrale, a găsit un nou metal în blenda de zinc din Pirinei (de la Pierrefitte).” (Pagina 374)

® Un insert despre spectrul galiului și proprietățile acestuia a fost realizat în ed. 4. (pag. 374)

La p. 750. În ed. 5 (p. 513, ex. [43]) vm. cuvintele „chiar Rammelsberg” sunt: „în special Brauner”. La fel și în ed. 6 (vezi add. 2s). (Pagina 375)

Până la p. 751. 8 (Vezi ext. 2s) (pag. 375)

La p. 753. În ed. 6, p. 499, vyn. [43], vm. cuvintele „după Goltemann, Hermann, Kleve și alții, de la 108 la 109” stau: „după Brauner 108” (vezi add. 2s). (Pagina 375)

În ed. 6 (vezi add. 2s) vm. acest capăt al frazei este urmat de altul: „aproximativ -112 (Marignac, Brauner, Cleve), oxid de samariu aproximativ 116 (Cleve), oxid de yterbiu 131,3 (Nilson)”. (Pagina 376)

® Aici, după numele lui Berzelius (în paranteze) în ed. 4 a fost o notă care a fost inclusă în vyn. [43], în ed. 6, p. 499, de la cuvintele „Consider că este inutil” la cuvintele „aproape de 45” (vezi add. 2s). (Pagina 376)

La ext. Zg. În ed. 5 din acest text, doar prima frază a fost reținută. Restul a fost înlocuit cu un text nou care se potrivește cu add. 5e.

R adăugări S

În aceste ext. a inclus câteva fragmente din ultimele patru ediții ale Fundamentelor de chimie (a V-a, a VI-a, a VII-a și a VIII-a) referitoare la legea periodică. Datorită faptului că numărul de astfel de fragmente este nesemnificativ, s-a dovedit a fi mai oportun să nu se aloce o adăugare separată fiecărei ediții următoare a cărții, ci să le combine într-o singură adăugare generală.

La ext. Is (vezi nr. 32, p. 744 în volumul principal). Aceasta include extrase din 5. La fel ca între ed. 2 și 3 evenimentul principal a fost descoperirea galiului, iar între ed. 3 și 4 - descoperirea scandiului, deci între publicarea ed. 4 (1881-1882) și ed. 5 (1889), un eveniment de importanță similară a fost descoperirea germaniului (1886), care a întruchipat ecasiliconul prezis de Mendeleev.

Comparativ cu ed. 4 și cu cele trei ediții anterioare ale Fundamentals of Chemistry, ed. 5 a suferit o reproiectare semnificativă atât din punct de vedere structural, cât și din punct de vedere al conținutului. Capitolele au fost mărite, iar numărul lor a fost redus la aproximativ jumătate, iar cap. 27 în ed. 3 și 4, consacrate legii periodice, au devenit acum Cap. 15. Întregul text al cărții a fost împărțit în două părți: principal și înștiințări (subscripte), iar împărțirea cărții în două părți (sau două volume) nu a mai fost efectuată.

Până la p. 17. În ed. 8 această înștiințare a fost făcută parte din addendum (vezi add. 4s). (Pagina 382)

La p. 448. Din Ch. 15 ed. 5 arată astfel de fragmente care conțin ceea ce autorul a adăugat la ed. 5 comparativ cu ed. 4, dar apoi omis în edițiile ulterioare ale cărții, astfel încât să nu ajungă în textul final al ed. 8. (pag. 382).

La p. 462. În ed. 6 din „Fundamentals of Chemistry” (1895), clauza conform căreia încercarea lui Chicherin nu poate fi dezasamblată, deoarece nu a fost încă finalizată, a fost omisă, deoarece până atunci partea principală a acestui studiu fusese deja publicată în ZhRFKhO. În ed. 7 din carte omite tot acest text inclus în ext. Este referitor la încercarea lui Cicherin, deoarece el nu mai prezenta un interes deosebit pentru Mendeleev. Cu această ocazie, vezi add. comentariu la art. 13, la p. 217 din volumul principal. (Pagina 383)

Pana la pagina 488. In tabelul periodic nu exista elemente intermediare gr. intre cadmiu si mercur. II (subgrupe de zinc); ceea ce se presupune că Mendeleev a luat pentru ekacadmiu, de fapt, a fost unul dintre metalele pământurilor rare, care, ca toate lantanidele, nu este inclus în gr. II, iar în gr. III. Neputând distribui lantanidele peste

sistem periodic și umple spațiile goale dintre bariu și tantal, Mendeleev chiar a admis că elementele corespunzătoare erau în general instabile și incapabile de existență (vezi Art. 6, p. 99 în volumul principal). (Pagina 385)

Până la p. 8 (vezi add. Vezi). Având în vedere importanța sa: este inclus în ext. Este, reprezentând primul răspuns tipărit al lui Mendeleev la această descoperire (comparați cu răspunsul la aceeași descoperire din prelegerile anului universitar 1886/1887, add. 6p). (Pagina 386)

La ext. 2s. (Vezi nr. 36, p. 745 în volumul principal.) Aceasta include fragmente din ed. 6 Fundamente ale chimiei. Dacă în intervalul dintre fiecare două ediții ulterioare ale cărții, începând din a 2-a, s-a deschis unul dintre ekametalurile prezise de Mendeleev, atunci evenimentul principal dintre ed. 5 (1889) și ed. 6 (1895) a fost descoperirea argonului și a heliului, care a servit ca un test nou și foarte serios al adevărului legii periodice. Pe lângă fragmentul (supliment la ed. 6) dat în volumul principal (vezi anexa 2g), anexează. 2s mai conține câteva scurte fragmente din ed. 6, privind descoperirea numită într-un fel sau altul, precum și câteva fragmente referitoare la problema descompunebilității elementelor și la problemele abordate în cap. 15 (cu privire la legea periodică).

În plus, Anexa 2s conține întregul fragment din ed. 6, dedicat metalelor cerite și gadolinite. Acest lucru s-a făcut deoarece, începând cu următoarea (a 7-a) ediție, Mendeleev a omis din carte tot textul scris de el însuși despre aceste metale, înlocuindu-l cu un articol de Brauner, scris special la cererea sa pentru Fundamentals of Chemistry .. Prin urmare, secțiunea dedicată elementelor pământurilor rare (cerite și gadolinite) în ed. 6, este ultima, cea mai completă prezentare a materialului de pe aceste metale, compilată de însuși Mendeleev.

Ca și în cazul precedent (vezi comentarii la fragmente din ed. 5), aici, de regulă, sunt date fragmente care au lipsit în edițiile anterioare, iar apoi au fost omise în edițiile ulterioare, astfel încât textul lor nu a fost inclus în ed. . 8 (pag. 388)

La p. 497. În ed. 4 (p. 751), pe lângă metalele enumerate mai exista și terbiul (Tr). Ultima teză a acestui paragraf din ed. 4 lipsea. (pag. 395)

La p. 498. În ed. 4 (p. 752) era și o indicație: „Tg mai puțin”. (pag. 397)

În ed. 4 (p. 752) vm. cuvintele „după Brauner” au stat: „probabil DÌO2 sau”*. (pag. 397)

® În ed. 4 (p. 753) vm. cuvintele „samarium, holmium etc.” stătea: „erbium”. (pag. 398)

În ed. 4 (p. 753) vm. Sm a stat Yeg. (pag. 398)

La p. 499. În ed. 4 (p. 753) s-a adăugat: „oxid de beriliu. 25.1 (Nilson și Peterson)." (pag. 399)

La ext. 3s (vezi nr. 37, p. 745 în volumul principal). Aceasta include extrase din 7 „Fundamentele chimiei”. Dacă mai devreme, în intervalul dintre fiecare două ediții ale cărții, s-a făcut o descoperire a unor elemente noi sau noi, care a servit scopului verificării și confirmării legii periodice, atunci în intervalul dintre ed. 6 (1895) ed. 7 (1903), au fost descoperite nu doar elemente noi (radiu, poloniu, actiniu, radon sau o emanație de radiu), ci și fenomene fundamental noi, care demonstrează complexitatea și convertibilitatea elementelor chimice; acestea au fost descoperirile radioactivității (1896) și ale electronului (1897), precum și crearea unei teorii care interpretează radioactivitatea ca dezintegrare și transformare reciprocă a elementelor (1902). După ce a acceptat descoperirea radioactivității ca fenomen fizic, Mendeleev nu a acceptat interpretarea sa teoretică ca dezintegrare și transformare a elementelor. În mod similar, el nu a acceptat teoria electronului și însăși descoperirea electronului.

Dar, în același timp, argonul (și heliul), care i-au cauzat atât de mari dificultăți lui Mendeleev în ceea ce privește determinarea locului lor în sistemul periodic, au căzut în locurile lor naturale în el, împreună cu alte gaze inerte descoperite mai târziu (neon, cripton). și xenon). Ca urmare, s-a format un nou grup („zero”) în sistem, astfel încât descoperirea acestor gaze s-a transformat dintr-o dificultate într-un mod neașteptat într-un nou triumf al legii periodice. În ceea ce privește descoperirile radioactivității și a electronului, acestea nu fuseseră încă aduse în legătură cu legea periodică, iar Mendeleev a rămas un oponent hotărât al recunoașterii că cheia elucidarii

complexității și descompunebilității atomilor se găsește în electron și radioactivitate. .

Atitudinea sceptică a lui Mendeleev față de aceste descoperiri era în legătură directă cu atitudinea sa puternic negativă față de vechea teorie electrochimică a lui Berzelius și renașterea ei specifică sub forma teoriei Arrhenius a disocierii electrolitice. Respingând legătura internă dintre chimie și electricitate, Mendeleev a intenționat să găsească o explicație pentru fapte noi și, mai ales, pentru fenomenul radioactivității în conceptul de lumină, sau lume, eter. Prin urmare, din ed. 7 din „Fundamentals of Chemistry” sunt strâns legate de astfel de lucrări ale lui Mendeleev, precum cele care au fost compilate în volumul principal ext. 3g și art. 14. Gândurile corespunzătoare sunt exprimate în prefața la ed. 7 din carte, care este datată 27 noiembrie 1902 (pagina 400)

Note la Anexele 3s, 4s și Ite din acest volum

Până la p. 19. În ed. 8 (p. 13) spune mai precis că „există multe motive pentru a recunoaște independența. . . radiu descoperit de madame Curie”; celelalte două elemente radioactive (actiniu și poloniu), numite în ed. 7, în ed. 8 omis. (pag. 402)

La ext. 4s. Aceasta include extrase suplimentare din ed. 8 „Fundamentals of Chemistry”, privind opiniile generale asupra elementelor chimice. (pag. 404)

La p. 9. Aici Mendeleev subliniază că încă mai crede că nu s-a stabilit niciun caz de transformare a elementelor unele în altele, prin urmare respinge faptul transformării elementelor în timpul dezintegrarii radioactive. (pag. 404)

Același lucru este valabil și pentru complexitatea atomilor, de aceea Mendeleev respinge faptul că electronii intră în atomi ca o componentă comună a atomilor tuturor elementelor. (pag. 404)

Până la p. 13. Din cele 75 de articole enumerate, 71 sunt incluse în tabelul prezentat la p. 368 în volumul principal; în plus, mai sunt denumite patru elemente pământuri rare: neodim, praseodim, samariu și erbiu. (pag. 409)

La completări T

β aceste ext. include rezumate și scurte comunicări privind compoziția soluțiilor și natura forțelor care acționează în materie.

La ext. Aceasta. Aceasta include rezumate ale rapoartelor care prezintă studii ale soluțiilor apoase efectuate din punctul de vedere al ideii că anumiți compuși sunt prezenți în soluții. (pag. 411)

La rezumatul din 5 decembrie 1868 (vezi nr. 8, p. 741 în volumul principal).

Lucrarea a fost realizată în legătură cu dezvoltarea ideilor tezei de doctorat a lui Mendeleev (ext. 11). Poziția asupra clarității compoziției anumitor soluții este extinsă acum de Mendeleev la o soluție apoasă a unei sări anorganice. Raportul a fost făcut la a doua ședință a nou-creatului (în noiembrie 1868) RHO, t.s. când episodul s-a încheiat. a 2-a ed. 1 Fundamentele chimiei. Este reprodus aici textul rezumatului publicat de LRHO. Acest rezumat nu se află în volumele bibliotecii personale a lui Mendeleev și nu este menționat în Lista lucrărilor mele. În vol. IV, p. 223, unde a fost tipărit acest rezumat, s-au făcut erori: 1) se indică că mesajul ar fi fost făcut la 6 noiembrie 1868, vol. chiar la prima întâlnire a RMO; 2) anul emiterii. 1, vol. I ZhRHO a indicat 1868th.

Pentru observații suplimentare cu privire la acest rezumat, vezi mai jos, în rezumatul din 6 martie 1875 (add. I). (pag. 411)

La un rezumat din 6 martie 1875 (vezi nr. 19, p. 742 în volumul principal). Aceasta este o dezvoltare a ceea ce a fost raportat la 6 noiembrie 1868.

În „Lista lucrărilor mele” rezumatul este intitulat: „Despre criohidratul NaCl · 10H2O” (Arhivă, vol. I, p. 62). Acest titlu îi este dat în acest volum. În Lista Lucrărilor. . ." se numește: „Criohidrat de sare comună” (ibid., p. 149). O recenzie a acesteia a apărut în Chemisches Zentralblatt, No. 25, 1875, S. 386. (P. 412)

La un rezumat din 5 ianuarie 1884. Această comunicare este o dezvoltare ulterioară, pe de o parte, a ideilor cuprinse în teza de doctorat a lui Mendeleev (ext. 11) și, pe de altă parte, a lucrărilor care decurg în același plan asupra comunității. sare criohidrat (ref. din 6 noiembrie 1868 și 6 martie 1875 in ext. It). În același timp, această notă este o pregătire pentru un studiu mai larg al proprietăților soluțiilor apoase de acizi, baze și săruri (anexele 31 și 41).

Acest eseu nu este țesut în volumele bibliotecii personale și nu este inclus în Lista lucrărilor mele. Titlul este dat de redactori în conformitate cu prima frază a textului. (Pagina 413)

La rezumatul din 2 februarie 1884 (vezi nr. 26, p. 743 în volumul principal). Despre el, Lista Lucrărilor Mele spune: „Consider această notă foarte interesantă: i s-a acordat puțină atenție, dar nu l-am dezvoltat” (Arhiva, vol. I, p. 71). Numele a fost dat de Mendeleev în aceeași „Lista”. Raportul este interesant prin faptul că în el Mendeleev, continuând să-și dezvolte opiniile anterioare despre chimia soluțiilor, pentru prima dată încearcă să aplice soluțiilor ideea unei modificări periodice a proprietăților elementelor cu greutatea lor atomică. . Ca și nota anterioară (ref. 5 ianuarie 1884 în ext. It), această comunicare reprezintă dezvoltarea prevederilor prezentate în lucrările anterioare ale autorului despre soluții, în special în ext .

11, la care se face referire la sfârșitul mesajului. În același timp, într-o măsură și mai mare decât nota anterioară, este o pregătire directă a ext. 31 și 41; în special, studiile lui Kremers privind cantitățile unitare de săruri similare într-o anumită cantitate de apă sunt descrise în detaliu în ambele lucrări; vezi ext. 31 (respectiv vol. IV, p. 290-292) și ext. 41 (respectiv, vol. III, p. 12-14). (Pagina 413)

La rezumatul din 7 mai 1887 (vezi nr. 30, p. 744 în volumul principal). A fost făcută în momentul în care se scrie „Studiul soluțiilor apoase prin greutate specifică” (add. 41). El nu a fost inclus în volumele bibliotecii personale a lui Mendeleev și nu este menționat în Lista lucrărilor mele. Numele ei este dat de redactori. Raportul este o continuare a lucrărilor anterioare ale lui Mendeleev, la care se fac referiri (ref. 1868 și 1875 în ext. It), precum și teza sa de doctorat (add. 11). (pag. 416)

Note la Anexa 2 din acest volum

La ext. 2t. În această ext. a inclus trei note scurte sau rezumate referitoare la natura forțelor care acționează în materie. Nota lui Carey Lee despre argintul coloidal este de asemenea inclusă aici, deoarece eforturile alchimice ale lui Emmens s-au dovedit a fi legate de această descoperire. (pag. 416)

La un rezumat din 12 octombrie 1872 (vezi nr. 15, p. 742 în volumul principal). Acest mesaj a fost păstrat sub forma unei intrări de protocol făcută de autor. Titlul este dat de redactori în conformitate cu fraza din text: „Verificați legile lui Newton la distanțe mici”.

Motivul imediat al acestei lucrări a fost îndoiala lui Mendeleev că atracția chimică, care acționează diferit pentru diferite corpuri la distanțe nemăsurat de mici, este identică cu gravitația universală, care este aceeași pentru toate corpurile.

Astfel, recunoscând comunitatea binecunoscută a atracției chimice cu atracția gravitațională, Mendeleev începe să vadă o diferență calitativă profundă între ele, care nu permite reducerea cauzelor chimice la cele mecanice în spiritul mecanismului. Cu toată forța, această tendință antimecanistă a fost relevată de Mendeleev mai târziu, în discursul său despre unitatea forțelor naturii (ext. If) și mai ales în ed. 7 din Fundamentals of Chemistry (1903), care stabilește Vederi asupra relației dintre chimie și mecanică (vezi p. 469, care corespunde textului din Art. 15 la pp. 326-327 din volumul principal).

Rezumatul din 1872 atinge problema mai generală a naturii gravitației (greutate); Astfel, Mendeleev, din punct de vedere pur fizic, a încercat să abordeze justificarea legii pe care o descoperise în punctul ei cel mai esențial, referitor la natura greutății atomice, care a acționat apoi ca argument în exprimarea funcțională a legii

periodice. . După cum sa menționat deja în volumul principal, la p. 723, la sfârșitul anului 1871, Mendeleev a trecut brusc de la dezvoltarea legii periodice (în special, de la studiul chimic al pământurilor rare și al metalelor rare în general) la pur fizică. subiecte, la prima vedere, foarte departe de întrebările asociate cu legea periodică. În realitate, aceasta a fost o consecință a faptului că Mendeleev a fost angajat în clarificarea fundamentelor fizice ale acestei legi - natura gravitației sau greutatea corpurilor și, în legătură cu aceasta - găsirea celui mai ușor element chimic (mai ușor decât hidrogenul); Mendeleev era înclinat să considere „lumina” sau „eterul mondial” ca un astfel de element. Acest „eter”; conform presupunerii lui Mendeleev, proprietatea greutății se va manifesta, eventual, în așa fel încât să permită o explicație mai profundă a naturii sale și, astfel, a esenței gravitației în general și, prin urmare, esența dependenței proprietăților elementelor de greutatea lor atomică. În acest sens, pe tabelul de elemente anexat la partea 2 ed. 1 din „Fundamentals of Chemistry” (1871) a copiei sale personale (v. 1010), Mendeleev a făcut o intrare peste H=1 '(vezi f. 29)'. „Eterul este cel mai ușor lucru de aflat prin experiență.”   :1

Mendeleev credea că eterul mondial este un gaz, dar într-o stare foarte rarefiată. Astfel, în prelegerile sale, susținute chiar înainte de descoperirea legii periodice (în 1867?), a spus: „Tot spațiul ceresc este umplut cu o atmosferă extrem de rară numită eter, care nu este altceva decât particule de gaz împrăștiate care nu au fost atrase. planete sau corpuri cerești” (vol. XV, p. 432). În Lista lucrărilor mele, se remarcă o conexiune logică profundă între încercarea lui Mendeleev de a clarifica experimental natura eterului de lumină, luată drept gaz rarefiat, și lucrările asupra expansibilității și compresibilității gazelor. În ceea ce privește raportul său, făcut la o ședință a Societății de Fizică din 7 octombrie 1875, „Despre temperatura straturilor superioare ale atmosferei”, Mendeleev notează: „Această întrebare m-a interesat foarte mult. Este legat de munca mea asupra gazelor rarefiate și au fost direcționate către problema naturii eterului de lumină. . . Totul este într-o legătură genetică” (Arhiva, vol. I, p. 63).

Mai târziu (în 1902), Mendeleev a scris: „Deja din anii 70, întrebarea a persistat în mintea mea: ce este eterul în sens chimic? Este strâns legat de sistemul periodic de elemente și a fost trezit în mine de el și abia acum îndrăznesc să vorbesc despre el. La început, am crezut și că eterul este suma celor mai rare gaze în stare limită. Experimentele au fost efectuate de mine la presiuni scăzute - pentru a obține indicii de răspuns. Dar am tăcut, pentru că nu eram mulțumit de ceea ce s-a prevăzut în primele experimente ”(add. 3g, notă, la p. 475 în volumul principal).

Despre legătura dintre studiul gazelor rarefiate și studiul greutății în „Lista lucrărilor mele” se spune despre lucrarea „Despre compresibilitatea gazelor” (1872 K): „Acesta este programul meu de

cercetare asupra compresibilității. de gaze. Sunt multe aici care sunt încă puțin explicate. Și aici, despre cântare – foarte mult este minuțios” (Arhiva, vol. I, pp. 56-57). (pag. 416)

Rezumatul din 12 octombrie 1872 se înscrie în acest program general de cercetare fizică, început în 1872 (mai precis, la jumătatea lui decembrie 1871) și continuat sistematic până la începutul anilor 80, apoi mai mult sau mai puțin sporadic. Mendeleev a revenit în repetate rânduri la întrebările speciale de natură măsurare, abordate în acest eseu, mai târziu în legătură cu cercetările sale metrologice, pe care le-a efectuat în Camera Principală de Măsuri și Greutăți. (pag. 416)

La o notă despre disociere (vezi nr. 33, p. 744 în volumul principal). Nota a fost scrisă la scurt timp după lucrările lui van't Hoff (1886) şi Arrhenius (1885-1887). Ideea principală a acestei note este o încercare de a demonstra că numărul pe care l-am găsit empiric de van't Hoff pentru soluții de electroliți poate fi explicat.

fir fără a recurge la teoria disocierii electrolitice a moleculelor în fragmente (ioni) încărcate electric. Atitudinea negativă a lui Mendeleev față de această teorie este legată de interpretarea sa generală chimico-mecanică a materiei și, în special, a elementelor chimice, pe care le-a opus întotdeauna interpretării lor chimico-electrice. Din punct de vedere istoric, această atitudine a apărut în zorii lucrării științifice a lui Mendeleev (vezi ext. lj și 1k și 2j și 2k), când s-a declarat deschis adeptul teoriei unitare a lui Gerard și un oponent al teoriei electrochimice („dualiste”). lui Berzelius. El și-a menținut această poziție până la sfârșitul zilelor sale (vezi anexele 3 și anexele 3h). În ceea ce privește atitudinea negativă a lui Mendeleev față de teoria disocierii electrolitice, vezi ext. 4h (p. 593-594 în volumul principal), ext. 5h (ibid., p. 604) și ed. 8 „Fundamentele chimiei”, add. 219, p. 524-525. Aceste lucrări exprimă aceleași gânduri ca și în această notă. (pag. 418)

Mendeleev își expune în continuare explicația despre valoarea lui i, pe baza ținând cont de scăderea (depresiunea) a temperaturii formării gheții. (pag. 419)

La rezumatul din 1 februarie 1890 (vezi nr. 34, p. 744 în volumul principal). În Lista scrierilor mele, este intitulat: „Despre argintul solubil de Carey Lee”. (Arhiva, vol. 1, p. 90); acest titlu este dat rezumatului din acest volum. (pag. 420)

Pentru a adăuga m U

În aceste ext. a inclus: un discurs al lui Mendeleev privind istoria descoperirii legii periodice, două prefețe („introduceri”) la lecturile de la Londra, care evidențiază parțial istoria recunoașterii dreptului periodic de către oameni de știință din diverse țări, în special Anglia, si alte materiale.

La ext. lu. La nota din 1884 (vezi Nr. 24, p. 743 în volumul principal). Nota este un discurs al lui Mendeleev, în calitate de președinte al Departamentului de Chimie al RFHO, cu „Amintiri despre pierderea lui Dumas de către știință”. Aici este imprimat conform textului ZHRFHO. În „Lista lucrărilor mele” se numește „Notă de necrolog despre Dumas”; în legătură cu această însemnare se spune: „L-am respectat foarte mult pe Dumas, iar el m-a favorizat foarte mult” (Arhiva, vol. I, p. 72).

Nota reține mai detaliat cele spuse în art. 7 și mai ales în ext. Ze. Materialele preliminare referitoare la sfârșitul anilor 50 și începutul anilor 60, care reflectă atitudinea lui Mendeleev față de munca lui Dumas privind sistematizarea elementelor chimice, ar trebui incluse în volumul IV al Arhivei Științifice a lui D. I. Mendeleev. (pag. 422)

La discursul din 1894 (vezi Nr. 35, p. 745 în volumul principal). Publicat conform ZhRFHO. Textul complet nu a fost găsit. Procesul-verbal al ședinței' Departamentul

Societatea Rusă de Chimie de Chimie are un subtitlu: „3 martie 1894. Un sfert de secol din legea periodică”. Acest subtitlu este considerat titlul mesajului lui N.A. Mnshutkin. În plus, protocolul spune: „președintele departamentului D. I. Mendeleev este președinte” (ZHRFHO, p. 57), Înregistrarea de protocol a discursului în sine scrie :,

„N. A. Menshutkin cere permisiunea de a spune câteva cuvinte despre un eveniment memorabil în istoria chimiei ruse și se adresează întâlnirii cu următorul discurs.

„Nu putem părăsi ziua ședinței de astăzi fără să ne amintim că în ședința din 6 martie 1869, D. I. Mendeleev și-a anunțat primul articol despre legea periodică. Este cea de-a 25-a aniversare a acestei legi. Oferind felicitări, îi dorim lui Dmitri Ivanovici zile lungi, le dorim ca descendenții noștri în fiecare sfert de secol să-și amintească această zi, cea mai importantă din istoria chimiei ruse.

Întreaga adunare, cu o expresie unanimă și arzătoare de aprobare, se alătură felicitărilor aduse de unul dintre membrii săi.

Acesta este urmat de plasat în ext. discursul lui Mendeleev. Cu 4 luni înainte, la 6 noiembrie 1893, a avut loc o ședință a RCS cu ocazia împlinirii a 25 de ani de la existența Societății. La această întâlnire s-a discutat despre semnificația legii periodice și a altor lucrări [Mendeleev, raportat atunci la ședințele Societății. În discursul „Chimie fizică și Societatea Chimică Rusă” N. N. Beketov a spus:

[17] „După ce v-am amintit în cea mai concisă și mai prescurtată formă a cercetărilor fizice și chimice care au precedat activitățile Societății noastre, mă întorc acum la o scurtă prezentare a participării forțelor științifice ale Societății la dezvoltarea acestei departamentul științei noastre.

Încă din primii ani ai apariției Societății Chimiștilor Rusi, activitatea sa științifică a fost marcată de descoperirea lui Dm. IV. Mendeleev a dependenței periodice a proprietăților fizico-chimice ale elementelor de greutatea lor atomică. Deja în primul articol, acest sistem era atât de dezvoltat încât autorul putea prezice existența probabilă a unor elemente încă necunoscute (ecaaluminiu; ecasiliciu).

Momentul istoric al dezvoltării chimiei, în care a apărut sistemul periodic și clasificarea elementelor, a fost de așa natură încât știința, așa cum spunea, se aștepta la acea figură care va lumina zona întunecată a relației dintre greutățile atomice și lor. proprietati fizice si chimice. Descoperirea multor elemente noi cu ajutorul analizei spectrale, adăugându-le listei, a determinat mulți chimiști să le clasifice) și chiar s-au făcut multe încercări de a conecta această clasificare cu greutățile atomice, dar încercările au fost unilaterale și artificiale. Această lege periodică ca lege generală a naturii a fost descoperită și dezvoltată de Dm. IV. Mendeleev.

Ne vom opri acolo. Permiteți-mi să vă reamintesc că fondatorul teoriei chimice reale despre construcția corpurilor din atomi a fost, după cum știți, Dalton; teoria sa a fost considerată, totuși, o ipoteză de succes pentru explicarea legii rapoartelor multiple, precum și a echivalenților chimici, care de ceva timp au fost amestecate cu greutăți atomice; conceptul ulterior de atomi a început să fie separat de conceptul de echivalenți (datorită aplicării legii lui Avogadro, deși până astăzi unii oameni de știință confundă aceste concepte și numere chiar), mai ales când diferitele echivalențe ale atomilor au devenit în cele din urmă clare. Ceea ce lipsea, însă, era o lege generală care să raporteze mărimile atomilor la proprietățile lor; greutățile atomilor păreau a fi ceva aleatoriu; iar atunci când legea periodică a fost găsită și exprimată de Mendeleev într-o clasificare naturală, atunci numai că putea fi considerat stabilit științific faptul individualității și existenței independente a particulelor chimice indivizibile, adică atomii construiți, ca tot ceea ce există, pe anumite și legile imuabile ale naturii. Astfel [18] legea periodică și clasificarea elementelor pe baza acesteia de către D. I. Mendeleev completează și, ca să spunem așa, fixează problema structurii atomice a materiei și este astfel o lege universală a naturii.

Pentru a elabora o astfel de lege, a fost necesar să se umple mental golurile care existau în seria elementelor; iar unele greutăţi atomice, pentru a le aduce sub lege, trebuiau schimbate, care corespundeau incomparabil mai mult proprietăţilor lor chimice. Astfel, crearea unui nou sistem nu a fost un fel de comparație aritmetică a greutăților atomice, în care erau implicați oamenii de știință din acea vreme. Deși încă de la început legea periodică elaborată de D. I. în primii ani ai existenței Societății noastre, în anii 1869-1871, a atras atenția lumii științifice, dar noutatea acesteia, modificarea greutăților atomice propusă de autor, și predicțiile de elemente noi au fost întâmpinate cu o oarecare neîncredere și, ca orice mare pas în știință, semnificația

deplină a acestei legi nu a fost imediat prezentată. Dar când, unul după altul, au început să descopere elementele prezise de elementele D.I., atunci (chiar și după primele două) doar întreaga mare semnificație științifică și filosofică a legii periodice {și} a sistemului de elemente chimice a fost pe deplin. apreciat. Nu numai Societatea noastră de Chimie Rusă, ci și știința noastră se pot mândri cu descoperirea și aplicarea acestei legi, de exemplu. chimie în general. Până atunci, chimia nu putea prezice așa ceva; după cum am spus deja, greutățile atomice, pe lângă unele regularități în grupuri similare de elemente, au fost un fel de acumulare aleatorie de valori și descoperirea unui nou element a fost întâlnită mai mult sau mai puțin indiferent, ca un fapt nou, nu

nu aduce nimic important pentru succesul științei; dar din moment ce a fost enunțată o astfel de lege, căreia trebuiau să se supună greutățile atomice atât ale elementelor vechi, cât și ale elementelor încă necunoscute *, atunci interesul elementelor nou descoperite și, de asemenea, cercetările au vizat corectarea definițiilor inexacte ale anumitor greutăți atomice (de exemplu, telurul).), și altele să se schimbe complet - toate aceste studii, zic eu, au căpătat un interes deosebit. Într-un cuvânt, descoperirea legii periodice a constituit o epocă în istoria dezvoltării chimiei, a provocat multe cercetări noi, care au generat deja o întreagă literatură. Această nouă mișcare științifică s-a reflectat, desigur, în munca colegilor noștri. Unii și-au prezentat considerentele teoretice, cum ar fi, de exemplu, Bazarov, care a subliniat binecunoscuta corectitudine a creșterii greutăților atomice în sistemul Dm. IV. Mendeleev și anume că raportul dintre greutățile elementelor învecinate crește și scade alternativ. Prof. Flavitsky a dezvoltat unele aplicații ale sistemului periodic, și anume ideea creșterii corecte a atomicității (sau conectabilității) elementelor în raport cu oxigenul și a propus ca toate formele chimice ale compușilor să fie reduse la forme de oxigen și hidrat. Au apărut studii care, dacă nu, pot fi cauzate de sistemul periodic însuși, dar au demonstrat experimental legătura dintre cursul reacțiilor chimice și greutățile atomice ale elementelor și relațiile lor între ele. Subliniem un studiu interesant al Prof. Gustavson despre schimburi duble în absența apei (mai exact între formele anhidride). Acest studiu original al fenomenelor chimice aproape complet necunoscute (care a condus pe drumul către descoperirea carbonului cu patru ioduri) a arătat o dependență clară a distribuției elementelor halogenate, în principal a clorului și a bromului, de greutatea atomică a elementelor care le leagă; limita schimbului de clor cu brom mergea aproape întotdeauna în direcția elementului cu cea mai mare greutate atomică. La scurt timp după aceea, o serie de studii ale Prof. Potylitsyn despre fenomenele de substituție reciprocă a halogenurilor și prin mijloace uscate la o temperatură oarecum ridicată.

* Unii oameni de știință au comparat predicția noilor elemente făcută de D. I. Mendeleev cu predicția lui Lever despre o nouă planetă (Neptun), dar aici nu există o analogie apropiată. Predicția lui Le

Verrier, fără să-l priveze pe autor de înaltul său merit științific, a dovedit încă o dată perfecțiunea astronomiei în sine ca știință, cu mult timp în urmă și mai ales de pe vremea lui Newton, prezicând cursul fenomenelor pe baza legilor imuabile ale mecanici. Chimia nu avea nimic asemănător cu [19] în materia elementelor, iar pentru a prezice existența unor noi elemente cu o greutate atomică cunoscută și cu proprietăți fizico-chimice predeterminate, a fost necesară și crearea acelui sistem, a cărui aplicare putea fi prezisă. . Acest sistem i1 a fost creat de D. I. Mendeleev (notă de Beketov).

Aceste studii au condus la două rezultate foarte importante: în primul rând, au demonstrat destul de clar că așa-numita lege Vertelo a muncii celei mai mari nu poate fi aplicată fără anumite restricții și rezerve și că, ca să spunem așa, legea distribuției elementelor în funcție de masa si temperatura. Deși multe alte fenomene studiate au condus deja la rezultate similare, nicăieri nu este exprimată atât de clar această abatere de la legea celei mai mari opere, căreia autorul însuși i-a acordat o semnificație prea absolută; Așa se explică de ce studiile Prof. Potylitsyn nu numai că a atras atenția generală a oamenilor de știință, dar a stârnit o dezbatere aprinsă și chiar a provocat noi cercetări din partea autorului legii, adică ө. celebrul chimist francez Vertelot. Desigur, sensul general al legii celei mai mari lucrări și semnificația ei pentru prezicerea cursului principal al reacțiilor chimice a fost păstrat, dar legea în sine a fost explicată mai pe deplin și au fost clarificate condițiile de aplicabilitate. Din acest punct de vedere, cercetările colegului nostru prof. Potylitsyn sunt, fără îndoială, de mare importanță în știință. Un alt rezultat important al cercetării Prof. Potilitsina deplasărilor reciproce de halogenuri este validitatea cantitativă a limitei de substituție a clorului cu brom, descoperită de el, și anume, dependența acestei limite de greutatea atomică a elementului metalic; s-a dovedit că cu cât această greutate atomică este mai mare, cu atât mai mult clor este înlocuit cu brom - coeficientul de substituție împărțit la greutatea atomică este o valoare constantă. Acesta, din câte îmi amintesc, este primul caz în care cursul unei reacții chimice și însuși coeficientul acesteia pot fi calculate în avans din greutatea atomică a unui element și, în consecință, acest studiu poate servi ca o nouă dovadă a predominantei. valoarea greutății atomice pentru determinarea proprietăților fizico-chimice ale elementelor și, prin urmare, și pentru clasificarea lor "(" Russian Chemical Society. XXV (1868-1893). Raport privind Adunarea Generală Extraordinară a Societății Ruse Fizico-Chimice din 6 noiembrie, 1893”, Sankt Petersburg, 1894, p. 17-20). (pag. 423)

La ext. 2i. Aceasta este ext. compilat din „Introduceri” (prefețe) într-o carte separată, în care au fost combinate două lecturi londoneze (v. 13 și ext. Ih). Cartea a apărut în două ediții și, în consecință, a avut două „Prezentari”. (pag. 423)

Pentru ed. 1. Inițial, cartea se numea: „Adăugare la Fundamentele Chimiei. Două lecturi londoneze ale lui D. Mendeleev. - O încercare de

a aplica la chimie unul dintre principiile filosofiei naturale a lui Newton și legea periodică a elementelor chimice. (Sankt Petersburg, dactilografiat de V. Demakov, 1889, 59 pagini). Iată introducerea la ed. 1 este tipărită conform ed. 2 (1895). În „Lista lucrărilor mele" cu privire la răspunsurile la Lecturile de la Londra care au avut loc

în presa engleză din 1889, scrie: „The Chemist and Druggist, 1889, p. 786. Portretul și legea periodică." „Portretul meu atașat Naturii în 1889 și biografia mea scrisă de Thorpe, 27 iunie 1889, Natura." Aceste două articole și cele precedente sunt foarte caracteristice; mărturisesc că încă mai am" Nu le-am citit și am fost foarte surprins să le citesc acum, dar Doamne ferește – să fii înșelat" (Arhiva, vol. I, p. 95) (vezi portretul din acest volum la p. 418).

Faptul că Mendeleev urma să-și publice lucrările despre problemele teoretice generale ale cărții sub formă de completări la Fundamentele chimiei, vezi prefața la ed. 5 din „Principii de chimie" (p. VI, notă), pe coperta căreia este indicată cartea „Two London Readings" ca „Addendum la Fundamentals of Chemistry". Mai târziu (ed. 6 „Fundamentals of Chemistry", 1895) Mendeleev a abandonat această idee.

Recenzii despre ed. 1 din cele două lecturi londoneze au fost publicate în Son of the Fatherland, nr. 247, 1889, p. 2 (semnat: V. Shvetsov), în Russian Thought, No. I, 1889, ed. III, p. 485 și în Lumea lui Dumnezeu, nr. 3, 1894, p. 165 (semnat: S. Sazonov).

Câteva informații despre călătoria lui Mendeleev la Londra în 1889 pot fi găsite în memoriile soției sale, care a călătorit cu el (vezi AI Mendeleev, Mendeleev în viață, 1928, pp. 100-116).

Introducerea cărții (cu adaosul „La ediția I") a fost retipărită în ed. 2 din aceeași carte (1895). A fost inclusă în Vol. II al Lucrărilor (p. 342-347). (pag. 423)

La p. 12. În legătură cu boala fiului său, Mendeleev a fost nevoit să se întoarcă de urgență în Rusia și nu a putut participa la lectură. (pag. 428)

Pentru ed. 2. Aceasta este o prefață (sau „introducere") la ed. 2 cărți, publicate sub titlul „Two London Readings". Aici este tipărită conform acestui text. În carte se numește „La ediția a II-a", sub titlul general „Introducere". În „Lista lucrărilor mele" ed. 2 se enumeră și se spune despre el: „Repetiția nr. 171, 164 și 165. Cu adaosul în prefață, ce trebuie notat" (Arhiva, vol. I, p. 101). Numerele indicate corespund art. 13, int. Ih și prefața la ed. 1 din această carte. În textul ed. 2, autorul a făcut mai multe completări și completări, precizându-le în note.

Introducere la ed. Cartea 2 nu a fost reprodusă ulterior. (pag. 429}

La ext. Zee. Iată patru discursuri ale lui Mendeleev despre munca oamenilor de știință ruși, raportate la reuniunile RFHO și dedicate interpretării tabelului periodic al elementelor. Trei dintre aceste mesaje au fost făcute de însuși Mendeleev (în numele autorilor lucrărilor - Pelopidas, Prokofiev și Cicherin), și a făcut o completare la al patrulea mesaj (Bazarov). Fragmente din textele mesajelor în sine sunt plasate între paranteze pentru a face prezentarea mai coerentă. (pag. 432)

Pentru un discurs, în mai 1883. Lucrarea lui Pelopidas, raportată de Mendeleev la o ședință a RCS, este comentată mai sus (vezi comentarii suplimentare la p. 51, articolul 13) (P. 432)

Prin discursul din noiembrie 1883, lucrarea lui Prokofiev a fost realizată în volum. aceeași direcție ca și opera lui Pelopidas. Nu există referințe la el în lucrările lui Mendeleev și este reprodus pentru prima dată după publicarea sa în ZhRFKhO. (pag. 432)

La discursul din 1886. Lucrarea lui Bazarov, raportată la o ședință a RCS, despre care Mendeleev a vorbit în dezbatere, este comentată mai sus (vezi comentarii suplimentare la p. 58, articolul 13.). (pag. 433)

Pentru un discurs din 1888 lucrarea lui Cicherin, raportată de Mendeleev la o ședință a RCS, este comentată mai sus (vezi comentarii suplimentare la p. 47, articolul 13). (pag. 433)

În plus, aici sunt plasate recenzia lui Mendeleev asupra lucrării lui Arnoldov despre natura gravitației și textul de salutări cu ocazia aniversării teoriei atomice.

La trecerea în revistă a operei lui Arnoldov. Această recenzie a fost descoperită de A. A. Makaren în Arhiva de Stat a Regiunii Sverdlovsk, Fondul nr. 137. (P. 435)

{La un salut cu ocazia centenarului teoriei atomice}

A fost compilat de Mendeleev și trimis la Manchester în numele RFHO. Ea face ecou ceea ce s-a spus despre Dalton înainte (vezi v. 13). Articolul „Aniversarea teoriei atomice și a chimiștilor ruși” (Buletinul Universității din Leningrad, 1954, nr. 5, pp. 177-184) poate servi drept comentariu asupra acestuia. (pag. 435)

LISTA CRONOLOGICĂ A LUCRĂRILOR LUI D. I. MENDELEEV LEGATE DE DESCOPERIREA ȘI DEZVOLTAREA LEGII PERIODICE

I. PREGĂTIREA

Lucrări care au servit ca pregătire pentru descoperirea legii periodice. 1855-1868

4. „Izomorfismul în legătură cu alte relații dintre forma cristalină și compoziția” (1855), 1856 Prima teză (student), [lj]

2. „Izomorfism și homeomorfism” (1 februarie 1856). Abstract. [1 la]

-3. „Volume specifice” (1856), partea 1, 1856 Teză de master. [2j]

4. „Dispoziții alese pentru apărarea gradului de Maestru în Chimie” (9 septembrie 1856). [2j]

5. „Volume specifice”, părțile 2 și 3 (octombrie 1856). [2k]

6. „Aderența parțială a unor compuși organici lichizi” (1859-1860), 1860 [Zk]

7. „Congresul de chimie de la Karlsruhe”. Scrisoare către A. A. Voskresensky (7 septembrie 1860), 2 noiembrie 1860 [3j]

8. „Experiența în teoria limitelor compușilor organici” (2 august 1861), 1861 r. [4j]

9. Chimie organică, ed. 1, 1861; ed. 2, 1863 [4k]

10. „Raționament despre combinația alcoolului cu apă”. Teza de doctorat (1 decembrie 1864), 1865 [11]

11. Prelegeri de chimie generală la Universitatea din Sankt Petersburg (?) în 1867/68 (?). [în]

12. „Prelegeri de chimie organică la Institutul Tehnologic în 1868”, 1868 [2p]

13. La descoperirea hidratului de NaCblOH20. Rezumat (6 decembrie 1868) în 1869 [It]

14. Fundamentele Chimiei, nr. 1, ed. 1 (1868), 1868 [la] [loj

15. Fundamentele Chimiei, nr. 2, ed. 1 (1868), 1869 [2o]

II. DESCHIDERE

Lucrări dedicate descoperirii legii periodice. 1869-1871

16. „Experiment asupra unui sistem de elemente bazat pe greutatea lor atomică și asemănarea chimică” (17 februarie 1869), 1 martie 1869 [1J

17. „Relația proprietăților cu greutatea atomică a elementelor” (6 martie

1869), 1869 [2]

18. Corelarea proprietăților cu greutatea atomică a elementelor. Rezumat (6 martie 1869), 1869 [li]

19. Fundamentele Chimiei, Partea 1, ed. 1. Prefață cu „Experiența în sistemul de elemente” (martie 1869), 1869 [Ia] [Zo]

20. „Program de chimie pentru un curs public” (aprilie 1869). [4p}'

21. „Despre volumul atomic al corpurilor simple” (23 august 1869),

1870 [3]

22. Despre volumul atomic al corpurilor simple. Rezumat (23 august 1870) și 1870 [li]

23. „Despre cantitatea de oxigen din oxizii clorhidric și despre atomicitatea elementelor” (2 octombrie 1869), 1870 [4]

24. Despre cantitatea de oxigen din oxizi clorhidric și despre atomicitatea elementelor. Rezumat (2 octombrie 1869), 1870 [li]

25. „Despre legea capacității termice și asupra complexității unei particule de cărbune” (6 noiembrie 1869), 1870 [1v]

26. Despre legea capacității termice și asupra complexității unei particule de cărbune. Rezumat (6 noiembrie 1869), 1870 [2i]

27. „Cu privire la calculul capacităţii termice a compuşilor chimici”. Rezumat (6 noiembrie 1869), 1870 [Im]

28. Fundamentele Chimiei, nr. 3, ed. 1 (1869-1870), martie 1870 [4o]j

29. Asupra compușilor amoniac-metali. Rezumat (5 martie

1870), 1870 [2i]

-treizeci. „Despre locul ceriului în sistemul de elemente” (24 noiembrie 1870),

1871 [5]

-31. „Sistemul natural al elementelor și aplicarea lui la indicarea proprietăților elementelor nedescoperite” (29 noiembrie 1870), 1871 [6]

'32. Despre sistemul natural de elemente. Rezumat (3 decembrie 1870), 1871 [li]

33. Prelegeri de chimie, Spec. curs(?) (1870/71) [Zp]

-34. Prelegere publică de geochimie (18 ianuarie 1871). [4p]

35. Fundamentele Chimiei, nr. 4, ed. 1 (1870-1871). februarie-martie 1871 [1b-3b] [5o]

.'36. „Sistemul natural de elemente al lui D. Mendeleev” (10 februarie 1871). Tabelul este atașat la partea 2 ed. 1 Fundamentele chimiei, 1871 [Ia]

37. „Despre problema sistemului de elemente” (martie 1871), 1871, [1s]

38. Legea periodică a elementelor chimice (iulie-august 1871), 1871 [7]

-39. Pe volumul specific al compușilor cloruri și al apei de cristalizare. Rezumate (21 și 24 august 1871), 1871 [2i]

40. Despre izomorfismul compuşilor cu fluor. Discurs 24 august 1871), 1871 [2i]

41. Prelegeri publice pe probleme generale de chimie (septembrie-octombrie 1871) [4p]

42. „O notă despre peroxizi” (octombrie 1871), 1871 [8]

43. „Asupra unor așa-numiți compuși moleculari” (noiembrie (?) 1871). [21]

44. „Despre polimerizarea în substanțe minerale” (noiembrie (?)

1871). [2t]

45. „Despre greutatea atomului de ytriu” (2 decembrie 1871). [9]

-46. Despre greutatea atomică a ytriului. Rezumat (2 decembrie 1871),

1872 [2I]

III. EXAMINARE

Lucrări dedicate dezvoltării ulterioare și confirmării legii periodice. 1872-1894

47. Fundamentele chimiei, partea 2, ed. 2 (august 1872), 1872; Partea 2G 1873 [2a] [1-4p]

48. Prelegeri publice de chimie (septembrie 1872). [4p]

49. Despre verificarea legilor lui Newton la distante mici. Rezumat (12 octombrie 1872), 1873 [2t]

50. „Despre aplicabilitatea legii periodice la metalele cerite” (februarie 1873), 1873 [10]

51. Despre aplicabilitatea legii periodice la metalele cerite. Rezumat (1 martie 1873), 1873 [li]

52. „Soluții. Curs de chimie teoretică, citit la Universitatea din Sankt Petersburg (1873/74), 1875 [5p]

53. Despre criohidratul NaCM0H2O. Rezumat (6 martie 1875), . 1875 [It]

54. „Însemnări despre descoperirea galiului” (1875), 1875 [11J

55. Despre descoperirea galiului. Rezumate (4 și 6 noiembrie 1875)

1875 [li]

56. „Două lecturi publice despre spiritism” (24 și 26 aprilie 1876),

1876 [4p]

57. Fundamentele Chimiei, Partea 1, ed. 3 (iunie 1877); Partea 2. 1877. [Pentru] [1–3q]

58. „Despre originea petrolului” (1876), 3 noiembrie 1877 [4].

59. Dreptul periodic. Scrisoare către Keneville (martie 1879)

1879 [2 secole]

60. „Despre istoria dreptului periodic” (4 aprilie 1880)

1880 [Zs]

61. Fundamentele Chimiei, Partea 1, ed. 4 (septembrie 1881), 1881;.

partea 2 (ianuarie 1882), 1882 [4a] [1-3g]

62. „Note despre metalele „rare” și legea periodică” Rezumat (8 octombrie 1881), 1881 [12]

63. Acid persulfuric Vertlo. Rezumat (12 noiembrie 1881)

1881 [2i]

64. Despre legea substituirilor. Rezumat (2 decembrie 1882), 1883 [2i|

65. Despre lucrările lui Pelopidas (5 mai 1883) și Prokofiev (3 noiembrie

1883), 1883 [Zee]

66. O notă despre soluții. Rezumat (5 ianuarie 1884), 1884 [It]

67. Raportul dintre densitatea soluțiilor și greutatea parțială a sărurilor^ Rezumat (2 februarie 1884), 1884 [It]

68. Notă de necrolog despre Dumas. Rezumat (3 mai 1884),

1884 [lu]

69. „Dependenţa greutăţii specifice a soluţiilor de compoziţie şi temperatură” (iulie-septembrie 1884), 1884-1885. [31]

70. Despre unitatea materiei în legătură cu legea periodică^ Rezumat (9 ianuarie 1886), 1886 [Dacă]

71. Discurs despre mesajul lui Bazarov „Despre greutățile atomice ale elementelor” (6 noiembrie 1886), 1886 [Zi]

72. „Prelegeri de chimie teoretică la Cursurile superioare pentru femei” - (1886/87), 1886-1887. [6p]

73. Asupra anumitor compuşi în soluţii. Rezumat (7 mai 1887), 1887 [It]

74. Addendum la raportul lui Chicherin despre sistemul metalelor alcaline (4 februarie 1888), 1888 [Zi]

75. „Investigarea soluțiilor apoase după greutatea specifică” (martie-octombrie 1887), 1887 [41]

76. Fundamentele Chimiei, ed. 5 (mai 1889), 1889 [5a] [Is]

77. „O încercare de a aplica unul dintre principiile filosofiei naturale a lui Newton” (19 mai 1889), 1889 [Ih]

78. „Legea periodică a elementelor chimice”. Faraday Reading (23 mai 1889), 1889 [13]

79. Two London Readings, ed. 1. Prefață (12 iulie

1889), 1889 [2i]

80. „O notă despre disociarea solutelor”, 1889 [2tj

81. Despre argint solubil Carey Lee. Rezumat (1 februarie 1890),

1890 [2tJ

82. „Despre descoperirea acidului hidronitros Ñ3H” (27 octombrie 1890), 1890 [51]

83. Substanță, 1892 [2h]

84. „Greutatea atomilor”, 1892 [Id]

85. Despre cea de-a 25-a aniversare a Societății Ruse de Chimie. Cuvânt înainte (6 noiembrie 1893).

86. Salutări din partea britanicilor chimiștilor ruși. Scrisoare către redactor (9 noiembrie 1893), 1893

87. Referitor la un sfert de secol de drept periodic. Discurs (3 martie 1894), 1894 [lu]

IV. DIFICULTĂȚI

Lucrări legate de depășirea dificultăților apărute înaintea legii periodice. 1895-1906

-88. „Fundamentals of Chemistry”, ed.-6 (21 februarie 1895), 1895 [6a] [2g] [2s]

89. Despre argon. Rezumat (2 martie 1895), 1895 [Ig]

90. Two London Readings, ed. 2. Prefață (27 aprilie 1895), 1895 [2i]

91. Despre argon. Rezumat (2 noiembrie 1895), 1895 [Ig]

92. Legea periodică a elementelor chimice, 1898 [14]

93. Aur din argint, 1898 [2f]

94. Despre poziția elementelor pământurilor rare în sistemul periodic. Discurs (21 decembrie 1901), 1902 [3f]

95. „O încercare de înțelegere chimică a eterului mondial” (octombrie 1902), 1902 [3g]

96. Fundamentele Chimiei, ed. 7 (27 noiembrie 1902), 1903 [7a] [3s]

97. Salut cu ocazia centenarului teoriei atomice (15 aprilie 1903) [2i]

98. Feedback asupra operei lui Arnoldov (31 mai 1903) [2i]

99. „Elemente”, 1904 [2d]

100. „O încercare de înțelegere chimică a eterului lumii”. Prefață (iulie 1905), 1905 - în comentarii la [3g]

il01. Fundamentele de chimie, ed. 8 (iulie 1905), 1906 [15] [8a] [le-5e] [4f] [4g-5g] [3h-5h] [4s]

COMENTARII PRIVIND „LISTA CRONOLOGICĂ” ȘI „SCHEMA GENERALĂ” A LUCRĂRILOR LUI D. I. MENDELEEV

Una dintre trăsăturile istoriei descoperirii legii periodice a fost că autorul descoperirii însuși a pregătit-o și apoi a dezvoltat-o în continuare timp de mai bine de jumătate de secol. În această perioadă de timp, știința naturii a făcut un pas uriaș înainte, mai ales în domeniul studiului materiei. Progresul științific a afectat, în primul rând, doctrina atomilor și elementelor chimice, iar toate aceste progrese s-au făcut pe baza unei cunoașteri tot mai profunde a legii descoperite de Mendeleev. Desigur, Mendeleev nu a putut ignora aceste evenimente excepțional de importante care au legătură direct cu descoperirea sa; a reacţionat la aceste evenimente în discursurile sale, atât orale cât şi tipărite, încercând de fiecare dată să generalizeze teoretic noile date ale fizicii şi chimiei din punctul de vedere al legii periodice. Ca urmare, s-a format o bogată moștenire științifică, lăsată de Mendeleev în ceea ce privește legea periodică.

Descoperirea legii periodice a fost evenimentul central în activitatea lui Mendeleev ca om de știință, nu numai pentru că a fost punctul culminant al lucrării sale, ci și pentru că a legat toate liniile principale pe care s-a dezvoltat gândirea sa științifică.

La 10 iulie 1905, însumând rezultatele generale ale multor ani (o jumătate de secol) de activitate științifică, Mendeleev a făcut o înregistrare în jurnal: „În total, mai mult de patru subiecte au alcătuit numele meu: legea periodică, studiul elasticitatea gazelor, înțelegerea soluțiilor ca asociații și Fundamentele Chimiei. Aici se află toată averea mea. Nu a fost luat de la nimeni, ci produs de mine, aceștia sunt copiii mei și, vai, îi prețuiesc foarte mult, la fel de mult ca și copiii” (Arhiva, vol. I, p. 34).

Aceste „patru subiecte” sunt profund interconectate, iar miezul interior al conexiunii lor reciproce este legea periodică.

Ea se află chiar la temelia lucrării principale a lui Mendeleev, Fundamentele chimiei, și este conectată cu aceasta în cel mai

inextricabil mod. Putem spune că „Fundamentals of Chemistry” este întruchiparea legii periodice într-un anumit material chimic, refracția întregii chimie prin prisma acestei legi. Pe lângă legea periodică, Fundamentele chimiei au reflectat (deși incomparabil mai puțin) celelalte două subiecte - studiul gazelor și înțelegerea soluțiilor ca asociații. Astfel, prin Fundamentele chimiei, ambele subiecte sunt, de asemenea, legate de legea periodică, deoarece servește ca fundament teoretic pentru cartea numită. Dar legătura lor incomparabil mai profundă cu legea periodică, în esență, este relevată de un studiu mai atent al istoriei descoperirii și dezvoltării ulterioare a legii periodice.

Întregul studiu al elasticității gazelor, începând din 1872 (mai precis, din 14 decembrie 1871), a fost cauzat de dorința lui Mendeleev de a găsi „eterul mondial” și, în acest sens, cum să-și „împingă” periodicul. sistem către elemente care sunt mai ușoare decât hidrogenul. În același timp, aceleași studii au fost legate de încercarea de a afla, cel puțin în prima aproximare, natura gravitației (folosind exemplul elementului ipotetic „cel mai ușor” - eterul lumii) și, prin urmare, natura gravitației. greutatea atomică, care joacă rolul unui argument în exprimarea funcțională a legii periodice. Cu toate acestea, în realitate, acest tip de cercetare a condus gândurile omului de știință foarte departe de dezvoltarea directă a legii periodice: pe de o parte, la cercetarea fizică în sine și, în legătură cu aceasta, la studiul fenomenelor atmosferice (meteorologice) și stratosfera, și chiar mai departe, la domeniul problemelor practice ale aeronauticii și rezistenței mediilor lichide, cu care s-a asociat și munca lui Mendeleev în materie de construcții navale; pe de altă parte, teoria și practica de măsurare a afacerilor (metrologie), în special cântărirea precisă, iar munca omului de știință în acest domeniu a fost dezvoltată deosebit de larg și fructuos în perioada „palațială” a activității sale științifice. Desigur, nu există nicio modalitate de a reflecta pe deplin aici această ramură puternică a lucrării științifice a lui Mendeleev, care a crescut inițial ca o ramură din „trunchiul” principal - din dezvoltarea legii periodice.

În mod similar, ideile de bază ale teoriei soluțiilor hidratului (tratarea soluțiilor ca asociații chimice) sunt strâns legate de legea periodică. Faptul este că Mendeleev a negat o diferență puternică între așa-numiții compuși atomici și moleculari și, la rândul lor, între ei, ca compuși definiți, și soluții, ca compuși nedeterminați. Conectând toate aceste conexiuni între ele, el s-a străduit să găsească peste tot aceleași legi ale chimiei, legile rapoartelor constante și multiple. În special, o parte semnificativă a muncii lor

Mendeleev s-a dedicat clarificării că așa-numiții compuși moleculari ai elementelor (amoniac-metal și în general complecși, precum și compușii cu apă de cristalizare), precum compușii atomici obișnuiți, cum ar fi oxizii, respectă legea periodică. Lucrările de acest fel ale lui Mendeleev includ rezumate ale comunicărilor enumerate în „Lista” pentru

nr. 29 și 39 (ext. 2i), ext. 21, care rezumă și dezvoltă în continuare ambele comunicări anterioare, ext. 51 etc. În plus, o serie de locuri în prima și ediția ulterioară a Fundamentelor de chimie, în special în Ch. XX, care în ed. 1 și 2 au fost numite „Săruri duble și compuși de amoniac ai platinei și analogii săi”.

Odată cu interpretarea compușilor moleculari în lumina legii periodice, Mendeleev a asociat ideea de soluții ca compuși nedeterminați, în care, de fapt, se ascund aceleași relații discontinue, multiple, ca în compușii definiți obișnuiți. Astfel, după părerile lui Mendeleev, domeniul fenomenelor chimice (mai precis, fizico-chimice) era acoperit și de legile generale ale chimiei: prin compușii moleculari, care, în opinia sa, respectă legea periodică, omul de știință a aruncat o punte. de la legea periodică la soluții, înțelese ca asociații chimice.

Același lucru este valabil și pentru o altă lucrare (add. 2v), care stabilește și sarcina de a extinde legea periodică în regiunea compușilor chimici mai complexi, și anume, a celor polimerici.

Sarcina de a extinde legea deschisă la întregul domeniu al compușilor chimici, inclusiv complecși (moleculari) și polimerici (în special, silice), Mendeleev a fost implicat îndeaproape în 1870-1871; ulterior (în anii 80 ai secolului al XIX-lea) a trecut la un studiu special al proprietăților, compoziției și structurii soluțiilor apoase, continuând astfel linia pe care a conturat-o în 1865 în teza sa de doctorat „Despre combinația alcoolului cu apă” (ext. unsprezece). Trecerea de la studiul compușilor moleculari, în special cu apa de cristalizare și hidratare, la studiul soluțiilor apoase a avut loc cu Mendeleev în aceeași ordine de ramificare de la problematica principală a lucrării sale științifice, așa cum sa întâmplat cu el odată cu trecerea. de la căutarea eterului mondial la un studiu special al gazelor.

Astfel, cele patru subiecte pe care Mendeleev le-a notat în 1905 ca fiind alcătuind numele său includ: nucleul principal al întregii lucrări științifice a omului de știință (legea periodică), apoi două ramuri ale acestei legi (studiul gazelor și înțelegerea soluții ca asociații) și, în sfârșit, realizarea sa cea mai completă („Fundamentals of Chemistry”). Caracterizarea de mai sus dată de Mendeleev principalelor rezultate ale întregii sale lucrări științifice

activități, pot fi pe bună dreptate atribuite celor din lucrările sale” care sunt adunate în această carte în două volume.

„Lista cronologică” de mai sus cuprinde – în întregime sau în fragmente – toate lucrările lui Mendeleev, incluse în ambele volume ale acestei publicații. Dar dacă în aceste volume sunt aranjate în ordine tematică, atunci în „Lista” sunt strict cronologic. Între paranteze drepte (numerele îngroșate) numerele de ordine ale lucrărilor corespunzătoare sunt indicate în funcție de amplasarea acestora între articolele principale (cifre fără litere) și completări (cifre cu litere index).

Numai acele nume pe care D. I. Mendeleev le-a dat lucrărilor sale sunt puse între ghilimele.

Toate lucrările sunt aranjate în ordine cronologică. În acest sens, pe cât posibil, se iau în considerare trei puncte: a) când a fost scrisă această lucrare, b) când a fost finalizată sau raportată la ședința corespunzătoare și c) când a fost publicată în tipărire. Data (anul) publicării lucrării este de obicei indicată fără paranteze; datele de redactare a lucrării sau a mesajului acesteia, precum și datele din prefața sau sfârșitul lucrării se pun între paranteze. La determinarea succesiunii cronologice se ia în considerare în primul rând anul finalizării și publicării unei lucrări date, apoi anul publicării acesteia.

Structura „Listei" reflectă faptul că descoperirea legii periodice a fost punctul culminant și, în același timp, un punct de cotitură în dezvoltarea activității științifice a lui Mendeleev. Într-adevăr, în esență toate lucrările teoretice principale și cele mai neprincipale ale marelui om de știință au fost grupate în jurul acestei descoperiri. În anii premergătoare descoperirii legii periodice, gândirea creativă a lui Mendeleev s-a concentrat pe studiul aspectelor individuale ale unei legături regulate cuprinzătoare, dar negăsită apoi încă, care acoperă toate elementele cu toate proprietățile lor, apropiindu-se treptat de descoperirea acestei conexiuni. Apoi a urmat descoperirea însăși, dezvoltarea și fundamentarea ei cuprinzătoare.În anii următori, gândirea lui Mendeleev a fost îndreptată către dezvoltarea ulterioară a descoperirii făcute și verificarea ei practică. În cele din urmă, ultimii ani ai vieții și lucrării lui Mendeleev au fost asociați cu apărarea și o nouă justificare a legii periodice, care a devenit necesară, de când au început mari descoperiri în fizică, care au provocat o ruptură radicală a conceptelor fizice și chimice de bază.

În conformitate cu aceasta, „Lista" este împărțită în patru părți, corespunzătoare celor patru etape principale ale cercetării lui Mendeleev legate de legea periodică.

Partea I cuprinde lucrările care au servit ca pregătire pentru descoperirea Dreptului Periodic (1855-1868); ele arată pregătire, adică abordarea descoperirii legii. Partea a II-a include lucrări despre

direct la descoperirea legii periodice (1869-1871); ele reflectă procesul însăși de descoperire a legii, cunoașterea ei. Partea a III-a reunește lucrări dedicate dezvoltării ulterioare și confirmării legii periodice în anii premergătoare „revoluției recente în știința naturii" (1872-1894); ele reflectă verificarea și aprobarea legii în știință. Partea a IV-a prezintă lucrări publicate în anii începutului revoluției în fizică și legate de necesitatea depășirii dificultăților apărute înaintea legii periodice (1895-1906); ele arată noile încercări ale legii efectuate în cursul dezvoltării științei însăși.

Relația consistentă a lucrărilor incluse în „Lista” și dezvoltarea lor a unora dintre celelalte sunt prezentate în „Schema generală”. Aici principala „autostradă” a descoperirii și dezvoltării ulterioare a legii periodice este înfățișată în linii groase; alte direcții și domenii de cercetare, mai specifice, subordonate sunt prezentate prin linii subțiri, iar linii continue - în etapele de după descoperirea legii și acoperirea acesteia din această direcție, linii punctate - în etapa pregătitoare sau înainte de acoperirea acestei direcții. direcţie prin legea periodică. „Cele patru laturi ale cazului”, a căror dezvoltare a dus la descoperirea legii, sunt prezentate cu linii groase întrerupte.

Dreptunghiurile aldine sunt numerele articolelor principale, cercurile sunt numerele adăugărilor. Punctele de lângă număr înseamnă că rezumatul plasat în ext. li; unele rezumate, discursuri și programe sunt desemnate prin numere de serie conform „Listei”, deoarece altfel ar fi desemnate în același mod. Anii sunt indicați orizontal , iar pentru etapa a II-a, luni, la care se referă munca corespunzătoare.

Scopul „Schemei” este de a permite cititorului să acopere relația generală și dezvoltarea lucrărilor lui D. I. Mendeleev legate de pregătirea descoperirii, descoperirea legii periodice, verificarea și aprobarea acesteia în știință. Desigur, era imposibil să reflectez în detaliu în „Schemă” toate legăturile, tranzițiile și împleteșterile dintre aceste lucrări și, în mod necesar, a trebuit să mă mărginesc doar la cele mai importante dintre ele. Unele dintre conexiunile care nu sunt reflectate în această „Schemă” vor fi discutate mai jos, când comentați lucrările relevante ale lui Mendeleev.

I. Pregătirea. 1855-1868 Pe parcursul acestor 14 ani, Mendeleev a acumulat cu încăpățânare fapte referitoare la cele mai diverse domenii ale chimiei și fizicii și, ulterior, a servit drept premise pentru descoperirea legii periodice. Această descoperire a fost doar o generalizare și o explicație a materialului experimental dat de numeroși privați

studiile efectuate de Mendeleev în această etapă (pregătitoare).

În Fundamente, Chimie, începând cu ed. 3 (p. 829) și înainte de ed. 8 inclusiv (vezi art. 15, p. 274 în volumul principal), Mendeleev numește patru aspecte ale materiei, adică aspecte de similitudine între elemente care sunt importante pentru sistematica naturală a elementelor. Aceste părți au fost *, a) izomorfismul, b) raportul dintre volumele specifice ale compușilor similari, c) compoziția oxizilor care formează sare și alți compuși ai elementelor și d) raportul în greutate a atomilor elementelor (vezi „Schema ").

Partea I a „Listei” include câteva lucrări realizate de Mendeleev înainte de descoperirea legii periodice; Aceste lucrări au reflectat aceste patru direcții.

Prima direcție (izomorfismul) a fost din punct de vedere istoric prima zonă, din studiul căreia Mendeleev însuși a început să studieze sistematic proprietățile, asemănările și relațiile elementelor (după ce a absolvit Institutul Pedagogic Principal din Sankt Petersburg în 1855). Prima dizertație a lui Mendeleev (student) (ext. Ij și 1k) a fost dedicată acestui subiect.

A doua direcție (volume specifice), care este menționată în Fundamentele chimiei, a fost a doua zonă pe care Mendeleev a început să o dezvolte în urma studiului izomorfismului și în legătură directă cu acesta ca continuare directă a acestuia (vezi „Schema”). A doua disertație (de master) a lui Mendeleev (1856) a fost dedicată unor volume specifice (adăugarea 2j și 2k)

Cea de-a treia direcție (forme de oxizi) este reprezentată de lucrările lui Mendeleev despre teoria limitelor, cu care ideea ulterioară a hidrogenului superior ("limitativ") și compușilor de oxigen care formează sare este strâns legată. Acestea sunt lucrările din 1861 (add. 4j) și unele secțiuni din „Chimie organică” (add. 4k), precum și prelegeri despre chimia organică susținute în 1868 (add. 2p).

A patra direcție (studiul raporturilor greutăților atomice ale elementelor) este reprezentată de lucrările din 1859-1860, în care a fost clarificată dependența proprietăților fizice de masa particulelor (adăugați Zk) și, în principal, de către Mendeleev. răspuns la stabilirea în 1860 a greutăților atomice adevărate la Congresul internațional al chimiștilor de la Karlsruhe (ext. 3j); aceasta include, de asemenea, parțial, unele secțiuni din „Chimie organică”, precum și locuri separate ale ediției. 1 ed. 1 „Fundamentele chimiei” 1868 (ext. Io și Ia) și nr. 2 din aceeași carte (add. 2o), care a fost scrisă în 1868, și a fost publicată în martie 1869, în primele zile după descoperirea legii periodice. În cele din urmă, aici ar trebui incluse și prelegeri despre chimie în 1867/68 (add. In).

Mendeleev a mers direct la studiul greutăților atomice și al raporturilor acestora din munca sa asupra unor volume specifice (vezi „Schema”). Mai târziu, în Faraday Reading, el a arătat trei serii de date care au servit

Biblioteca „Runivers1”

premise pentru descoperirea legii periodice: în primul rând, adevăratele greutăți atomice au fost clarificate cu certitudine. În al doilea rând, s-a constatat că între greutățile atomice ale elementelor similare există un raport comun și simplu. Abordarea formulării unei astfel de întrebări este reflectată mai ales în ultimul capitol al Vol. a 2-a ed. 1 „Fundamentals of Chemistry” în 1868, dedicată luării în

considerare a primului grup natural de elemente din toate grupele descrise în „Fundamentals of Chemistry” - grupul de halogeni (halogenuri). Dar Mendeleev a studiat înainte corelațiile dintre proprietățile membrilor grupurilor naturale: de exemplu, asemănarea formelor cristaline, a substanțelor simple și a compușilor chimici ai elementelor corespondente a fost studiată în detaliu de el în 1855, care este prezentată în disertația despre izomorfism (ext. lj) și în rezumatul ei din 1856 .(ext. 1k); raporturile în volume specifice ale acelorași substanțe în cadrul grupurilor naturale individuale sunt prezentate în disertația privind volumele specifice din 1856 - (adăug. 2j și 2k). Dar această întrebare este formulată cel mai pe deplin în ultimele două ediții ale ed. 1 din Fundamentele chimiei (1870-1871), care a apărut după descoperirea legii periodice, deoarece toate celelalte grupe de elemente (cu excepția halogenurilor) au fost expuse tocmai în ele.

În al treilea rând, condiția prealabilă pentru descoperirea legii periodice, așa cum se indică în Lectura Faraday, a fost acumularea până la sfârșitul anilor ’60 a unor astfel de informații noi despre elemente rare care le-au dezvăluit relațiile lor multiple atât între ele, cât și cu alte elemente. . În Fundamentele chimiei, această întrebare a fost pe deplin formulată după descoperirea legii periodice (Anexa 1b și 30); a fost studiat de Mendeleev în același timp în care scria Fundamentals of Chemistry. Dar chiar și cu mult înainte de asta, Mendeleev a studiat unele dintre relațiile acestor elemente rare, cum ar fi vanadiul. În 1857, în timp ce compila recenzii pentru Jurnalul Ministerului Educației Publice sub titlul general „Știri din știința naturii”, într-una dintre ele a trecut în revistă munca lui Rammelsberg asupra minereului de plumb de vanadiu. În acest rezumat, el a remarcat asemănarea formelor cristaline din minereul de plumb arsenic (mimetezit), minereul de plumb fosforic (piromorfit), minereul de fosfor de calciu (apatit) și minereul de plumb vanadic, deși, conform ideilor de atunci, formula vanadicului. acidul nu corespundea formulelor de arsenic și acid fosforic. Constatând izomorfismul celor patru minerale enumerate, Mendeleev a abordat astfel elucidarea relațiilor mai profunde dintre fosfor, arsen și vanadiu (vezi Vol. XV, pp. 84-86).

Acestea au fost cele patru direcții principale, deplasări de-a lungul cărora Mendeleev și-a abordat descoperirea din diferite părți. Dar, în plus, putem numi încă două domenii științifice, într-un fel sau altul legate

legat de descoperirea legii periodice: în primul rând, studiul (1859-1860) al fenomenelor capilare în dependența lor de greutatea particulelor (adăug. Zk), la care Mendeleev provenea direct din studiul unor volume specifice și din care el în continuare - la studiul greutăților atomice ale corpurilor (vezi „Schema”); în legătură directă cu aceste studii, a apărut o întrebare mai generală despre dependența proprietăților fizice și chimice de masă; în al doilea rând, în această

perioadă, Mendeleev a început să studieze soluții pentru a detecta în ele anumiți compuși, pe care ulterior a încercat să-i interpreteze în mod repetat din punctul de vedere al legii periodice; Lucrările timpurii despre soluții, care mai târziu au servit drept material de plecare pentru astfel de încercări, au fost teza de doctorat a lui Mendeleev (1864-1865) (ext. 11) și raportul său despre descoperirea unui anumit compus de NaCl cu H_2O (1868) (nr. 13 în ext. .it).

Lucrările care au precedat descoperirea legii periodice fac posibilă aflarea modului în care Mendeleev l-a abordat treptat din diferite părți și cum a reieșit din întregul său stoc uriaș de date faptice culese și studiate într-un stadiu incipient (pregătitor) al activității sale științifice. (vezi „Schema”). Abordarea acestei descoperiri a fost în natura unei dezvoltări constante și în continuă creștere a gândirii științifice, îmbogățită prin cunoașterea din ce în ce mai multe aspecte ale subiectului studiat și pătrunzând din ce în ce mai profund în manifestările individuale ale unui tipar general care era încă necunoscut în ansamblu.

Această aproximare a început cu Mendeleev încă din prima sa lucrare, care a început încă din zidurile Institutului Pedagogic Principal (add. Ij și 1k) și a continuat de la an la an în următorii 13 ani, până când s-a apropiat de necesitatea de a aduce toate particularitățile cunoscute, de a le uni nu prin construcții arbitrare care decurg din considerații subiective de „conveniență”, ci din prezența unei regularități obiective inerente elementelor înseși. Aducerea în legătură reciprocă a numeroase fapte și aspecte individuale ale unei regularități încă necunoscute nu putea fi efectuată corect decât într-un singur mod - prin descoperirea unei astfel de legi generale, a cărei manifestare și consecință au fost toate detaliile studiate până atunci. Aceasta a fost baza obiectivă a unei grandioase sinteze teoretice, o generalizare cu adevărat imensă, realizată de Mendeleev ca urmare a multor ani de muncă preliminară, care a fost realizată de gândirea abstractă a omului de știință. Ambele prime ediții 1 „Fundamentele chimiei” 1868 și în special ultimul capitol al nr. 2, dedicată halogenurilor, arată modul în care Mendeleev s-a apropiat treptat și s-a apropiat de descoperirea sa, deși inițial a intenționat să descrie elementele în principal în ordinea dispoziției lor în funcție de valoarea atomicității lor (adăugați Ia și 2o). Cu toate acestea, după terminarea a 2-a ed. 1

cartea sa despre halogenuri (halogeni), Mendeleev a trebuit mai târziu să treacă la o descriere a metalelor alcaline, care sunt direct adiacente halogenurilor nu numai în ceea ce privește atomicitatea lor (egale în ambele cazuri cu unitatea), ci și în greutatea atomică. În acest sens, abordarea descoperirii legii periodice s-a manifestat într-o și mai mare măsură în prezentarea primelor trei capitole ale următorului număr (numărul 3) al aceleiași publicații, care au fost scrise chiar la începutul anului 1869. (despre metale alcaline și capacitatea termică) și a atins punctul culminant la trecerea la Cap. 4

(pe metale alcalino-pământoase). Se poate presupune că, probabil, tocmai în acest moment s-a făcut descoperirea legii periodice, așa cum se va discuta mai jos (vezi Partea a II-a a acestui comentariu). Dar din moment ce partea principală a 3 a fost scris după descoperirea legii periodice, iar în lumina vol. 8 a fost publicat în 1870, apoi întreg acest număr, împreună cu primele capitole, a căror scriere a precedat sau a însoțit imediat descoperirea acestei legi, este inclus în partea a II-a a „Listei".

Astfel, lucrările enumerate mai sus ar trebui să ofere cititorului o idee generală asupra enormei lucrări pregătitoare desfășurate de Mendeleev în cei 14 ani anteriori descoperirii legii periodice, astfel încât cititorul să nu-și facă ideea falsă că descoperirea această lege s-a întâmplat brusc, întâmplător, aproape fără nicio pregătire.sau chiar, ca dintr-un capriciu, în vis. Aceste legende, care nu au nicio legătură cu istoria reală a descoperirii, au fost răspândite în literatura noastră la vremea lor și s-au dovedit a fi foarte tenace, ca multe alte ficțiuni și anecdote istorice. Mendeleev însuși a protestat împotriva unei atitudini atât de ușoare și superficiale față de istoria marii sale descoperiri, care, în special, este evidențiată nu numai de remarcile sale scrise, ci și de memoriile colegului său O. E. Ozarovskaya (vezi „D. I. Mendeleev despre memoriile lui O. E. Ozarovskaya, ed. „Federația", M., 1929).

Considerațiile de mai sus explică alocarea părții I a „Listei", care reflectă, deși foarte pe scurt, rezultatele lucrărilor pregătitoare efectuate de Mendeleev în drumul către descoperirea sa.

II. Deschidere. 1869-1871 La 17 februarie 1869, Mendeleev a descoperit legea periodică, iar apoi, în următorii trei ani, a dezvoltat această descoperire de la prima ei formă, încă departe de a fi perfectă, numită „Experimentul unui sistem de elemente", până la cea mai completă. (pentru acel nivel de cunoștințe științifice), numit „Sistem periodic de elemente". Partea a II-a a „Listei" reflectă cursul descoperirii și rezultatele muncii enorme depuse de gândirea creativă a marelui om de știință în cei trei ani specificati.

La sfârșitul anilor 1860, Mendeleev s-a apropiat de descoperirea sa: toate cele patru aspecte ale subiectului de cercetare, care au fost menționate mai sus (vezi partea 1 a acestui comentariu), fuseseră deja dezvoltate în detaliu; a rămas să se facă pasul decisiv – să dezvăluie legătura interioară dintre materialul empiric acumulat, să-l aducă într-un sistem, pentru a dezvălui astfel existența unei dependențe generale regulate între toate elementele chimice și proprietățile lor de bază (adică, în primul rând, între cele patru aspecte ale problemei menționate anterior). Impulsul pentru căutarea unei astfel de dependențe a fost cel cu care sa confruntat Mendeleev în 1867-1868. necesitatea de a prezenta cursul de chimie anorganică într-un mod sistematic (mai degrabă decât haotic) studenților Universității din Sankt Petersburg. Fiind un profesor materialist, Mendeleev nu a putut

și nu a vrut să se angajeze pe calea inventării oricărei scheme arbitrare, artificiale, exagerate, care, din motive de comoditate, ar putea fi folosită ca bază pentru predarea chimiei: o astfel de viziune subiectivistă. sarcina de a studia știința chimică era pentru el ca un om de știință străin organic naturalistului. Mendeleev era profund convins} că există legi obiective ale naturii, necunoscute încă de știință la acea vreme, legi obiective ale fenomenelor chimice, care singure puteau constitui o bază cu adevărat științifică, naturală, pentru construirea corectă a unui curs de chimie generală. Dar, pornind de la bun început pe o astfel de cale, Mendeleev, prin logica lucrurilor înseși, a trebuit să caute un sistem pentru cursul său de chimie pentru a lega între ele, în primul rând, proprietățile disparate ale elementelor și, mai ales, , cele patru aspecte ale materiei studiate de el și, în primul rând, în al doilea rând, izolate anterior „grupuri naturale de elemente”. Acesta din urmă a fost realizat practic în cadrul unei prezentări consistente a materialului educațional al cursului de chimie propriu-zis: la finalul numărului. a 2-a ed. 1 „Fundamentals of Chemistry” (sfârșitul anului 1868), a fost conturat un grup de halogenuri (cele mai puternice nemetale); chiar la începutul numărului următor (Numărul 3) au fost descrise cele mai puternice metale, metalele alcaline (în primele săptămâni ale anului 1869). Astfel, au fost comparate cele două grupuri de elemente cele mai polare, și deci cele mai puțin învecinate până atunci. Când au fost comparați unul cu celălalt, a devenit clar că, fiind foarte diferite din punct de vedere calitativ (de îndată ce metalele și nemetalele pot fi diferite), ambele grupuri se apropie de valorile cantitative ale unor proprietăți precum greutatea atomică și atomicitatea, sau valența (pentru halogenuri și metale alcaline au fost considerate atunci la fel de monoatomice). După o astfel de convergență a celor două grupuri de elemente, realizată ca de la sine în cursul prezentării Fundamentelor chimiei, Mendeleev s-a apropiat deja de descoperirea legii periodice. Mai rămăsese un singur pas de făcut: nu era suficientă recunoașterea faptului că relațiile identificate în cele două grupuri (metale alcaline și

halogenuri), sunt de natură generală și există între toate grupurile și, prin urmare, toate elementele. Un astfel de pas a fost făcut ca urmare a trecerii la prezentarea metalelor alcalino-pământoase după cele alcaline. Includerea celui de-al treilea grup în sistemul de elemente deja conturat, care acoperea la început doar primele două grupe, a fost veriga finală în pregătirea marii descoperiri: acumularea cantitativă a aspectelor din ce în ce mai pe deplin studiate ale elementelor și relațiile lor au dus la un salt în dezvoltarea gândirii științifice a lui Mendeleev și a întregii chimie: 17 februarie 1869, comparând grupele naturale de elemente în funcție de mărimea greutății atomice, Mendeleev a descoperit legea periodică. Această lege reflecta

atât legătura proprietăților elementelor, adică dependența lor de greutatea atomică, cât și legătura dintre grupurile naturale înseși, comparate în ordine crescătoare a greutății atomice.

Astfel, descoperirea legii periodice, parcă, dintr-o singură lovitură (prin aceeași metodă - prin compararea diferitelor grupuri în funcție de mărimea greutății atomice) a rezolvat ambele probleme: a eliminat dezbinarea abordării studierii proprietăților. a elementelor din „cele patru laturi ale materiei” și la luarea în considerare a grupurilor de elemente.

Sistemul periodic s-a născut inițial, așa cum s-a spus, într-o formă foarte imperfectă, sub forma „Experimentului unui sistem de elemente” (februarie-martie 1869). Etapa luată în considerare în dezvoltarea legii periodice se încheie cu crearea celei mai avansate forme de expresie a acesteia - „Tabelul Periodic al Elementelor” (iulie-august 1871) și extinderea sa la compușii oxigenului (octombrie 1871), molecular și polimeric (noiembrie 1871).

De fapt, conținutul principal al acestei întregi etape poate fi exprimat ca o tranziție de la „Experiența sistemului de elemente” originală la „Sistemul periodic de elemente” final (pentru acel moment). Această tranziție a fost investită dintr-o serie de pași care au urmat unul după altul.

Prima etapă (februarie-martie 1869). A existat o descoperire directă a legii sub forma compilării „Experienței sistemului de elemente” (articolele 1 și 2 și rezumatul articolului 2 din ext. li, precum și tabelul, de la prefață la partea 1). din ed. 1 din Fundamentele chimiei din ext. Ia ; vezi „Schema”). Se determină că argumentul în expresia funcțională a legii deschise este greutatea atomică; atenția principală este îndreptată spre demonstrarea acestei propoziții de bază. Mendeleev merge în principal (dar nu exclusiv) inductiv: de la aspecte individuale ale subiectului studiat („laturile problemei”) și de la faptele individuale la generalizarea lor, la „ îndrumarea” unei legi generale. Până în acest moment, programul unuia dintre cursurile de prelegeri publice despre chimie \ (nr. 20 în add. 4p), care nu era încă legat de legea nou descoperită (vezi „Schema”), datează din această perioadă.

Etapa a doua (iunie-octombrie 1869). Primii pași au fost făcuți spre dezvoltarea ulterioară a descoperirii făcute (v. 3 și 4 și rezumatele lor în ext. li; vezi „Diagrama”). Atenția principală este îndreptată către căutarea acelei proprietăți care poate reprezenta cel mai pe deplin o funcție în expresia algebrică a legii periodice, întrucât argumentul din această expresie* a fost deja determinat cu certitudine în etapa anterioară a descoperirii periodicului . lege. În același timp, continuând să urmeze calea preponderent inductivă și străduindu-se să-și aducă generalizarea la cea mai mare deplinătate, Mendeleev

începe să facă primele ajustări la „Experiența unui sistem de elemente” inițial (elimină uraniul din locul alocat acestuia). la început).

Volumul atomic este definit ca o funcție fizică a greutății atomice (Art. 3 și rezumatul acestuia în ext. li), care a fost o dezvoltare a lucrărilor anterioare * pe volume specifice (vezi „Schema”); ca funcție chimică, se determină compoziția celui mai mare oxid care formează sare al elementului, adică este determinată. valența maximă a unui element în raport cu oxigenul (Art. 4 și rezumatul său în ext. li), care a fost o dezvoltare a lucrărilor anterioare despre teoria limitelor (vezi „Schema”).

Referitor la lucrarea asupra legii periodice, efectuată în perioada * februarie-octombrie 1869 (articolele 1, 2, 3 și 4), Mendeleev scria 30 de ani mai târziu: „Consider aceste afirmații până în prezent ca fundamente solide ale întregii doctrine. a periodicităţii elementelor” (Arhiva, vol. I, p. 53).

În continuare (în iarna 1869-1870), Mendeleev a investigat capacitatea termică a unui număr de substanțe pentru a determina adevărata greutate atomică a uraniului, deoarece uraniul fusese deja îndepărtat din locul său inițial în sistemul dintre Cd și Sn. până în acel moment (a se vedea Anexa 1m și rezumatul corespunzător se află în Anexa 2i). Aceste lucrări au fost o dezvoltare a ideilor exprimate în primul articol despre legea periodică (add. 2i; vezi „Schema”).

Treapta a treia (martie 1870). Sunt rezumate primele rezultate ale lucrării asupra legii periodice efectuate în etapele anterioare. Generalizările se fac în numărul următor (al 3-lea) al ed. 1 din Fundamentele chimiei, unde s-a pus întrebarea cu privire la posibilitatea dublării greutății atomice a uraniului și a modificării formulei oxidului de lantan în La_2O_3 (ext. Zo), care era, de asemenea, legată de gândurile expuse în art. 2 (vezi „Schema”). Dezvoltarea ulterioară a acestei direcții conduce direct la art. 5.

Mai mult, a fost făcută prima încercare de a extinde legea deschisă la compuși mai complecși (amoniac-metal) (vezi nr. 29 din anexa 2i), care este legat de studiul anterior al soluțiilor și, în același timp, de conceptul de compuși limitatori (vezi „Schema”). În același timp, se pregătește o modificare a sistemului de elemente în sine, îmbunătățirea sa ulterioară.

Pasul al patrulea (noiembrie 1870). A fost dezvoltat „Sistemul natural de elemente”, care a înlocuit originalul „Experiența sistemului de elemente”

'< art. 5 și 6 și arta abstractă. 6 în ext. li). Astfel, în prima aproximare s-a încheiat trecerea de la etapa inițială la cea finală în chiar descoperirea legii periodice (vezi „Schema”). Metoda decisivă prin care s-a realizat trecerea de la „Experiența Sistemului de

Elemente” la „Sistemul Natural” a fost metoda scurtării (sau dublării) rândurilor, prezentată schematic în așa fel încât sfârșitul perioadelor mari să se miște. mai adânc în masă, umplând golul dintre segmentele capului lor. Datorită acestui fapt, se găsesc locuri libere pentru elemente care nu au fost încă studiate suficient, care au rămas în „Experiența Sistemului”, așa cum ar fi, la periferie • (In, Yt, Th, Ce etc., ca precum și U), iar plasarea lor în aceste locuri este asociată cu o modificare a greutăților atomice considerate elemente; atunci devine posibil să se determine mai precis și complet totalitatea proprietăților fizice și chimice de bază pentru un număr de elemente încă necunoscute pe baza locului pe care ar trebui să-l ocupe în „Sistemul natural”. Trecerea de la generalizările faptelor existente la derivarea logică a consecințelor teoretice din legea periodică în ceea ce privește modificările greutăților atomice ale elementelor cunoscute (articolul 5) și predicția proprietăților elementelor care nu au fost încă descoperite (articolul 6).) marchează trecerea lui Mendeleev de la operarea predominant cu metode inductive la completarea lor pe scară largă a metodelor de raționament deductiv utilizate.

În același timp, Mendeleev ține prelegeri despre chimie, în care prezintă sistemul natural de elemente (adăugarea Zp), și, de asemenea, puțin mai târziu - o prelegere despre geochimie (nr. 34 în add. 4p), care este un dezvoltarea art. 2 și ext. lj și 1k (vezi „Schema”).

Treapta a cincea (februarie-iulie 1871). Au fost rezumate rezultatele lucrării la Legea periodică; rezumat în ultima (a 4-a) ediție a ed. 1 Fundamentele chimiei (add. 1b-3b, 5o) și în articolul consolidat (Art. 7); la partea a 2-a ed. 1 „Fundamentals of Chemistry” este atașat cel mai complet dezvoltat tabel „Sistemul natural de elemente” (Anexa Ia, insert); primul discurs public al lui Mendeleev a avut loc cu apărarea paternității sale în descoperirea acestei legi (add. 1c), care era parțial legată de scrierea art. 7 (vezi „Schema”). Atenția principală se concentrează asupra sistematizării tuturor cercetărilor în acest domeniu și asupra planurilor pe termen lung de studiere a aspectelor de drept periodic care nu au fost încă clarificate.

Treapta a șasea (august-octombrie 1871). Dezvoltarea unor noi aspecte ale legii periodice a fost începută și parțial continuată în legătură cu elucidarea posibilității aplicării acesteia la noi probleme fizico-chimice, care sunt menționate la art. 7 (pag. 124 în volumul principal) (vezi „Schiză”). Aceasta include continuarea cercetărilor (1870) privind proprietățile fizice ale compușilor chimici în contextul subordonării acestora legii periodice și anume: studiul volumelor specifice (vezi Nr. 39 în add. 2i), care a fost o continuare a anteriorul

munca in acest domeniu (vezi add. 2j, 2k si art. 3); studiul compușilor cu apă de cristalizare (vezi nr. 39 în anexa 2i și anexa 21) ca o continuare a studiilor anterioare (vezi anexa 11 și nr. 13 în anexa It, precum și nr. 29 în anexa 2i).); studiul polimerizării (add. 2sh) și

izomorfismului (#40 în add. 2i), care a fost o continuare a lucrării asupra izomorfismului (add. Ij și Ik), iar în cazul ext. 2m - și se lucrează pe volume specifice în acea parte a acestora care a vizat compuși de silice (adăug. 2k); distincție între peroxizi și oxizi superiori formatori de sare, fără de care aplicarea corectă a legii periodice într-o anumită zonă de compuși chimici este imposibilă (Art. 8 ca o dezvoltare directă a Art. 4). În același timp, Mendeleev a ținut prelegeri publice despre chestiuni generale de chimie (nr. 41 în add. 4p).

În ultima, a șaptea etapă a acestei etape (decembrie 1871), de fapt, începuse deja trecerea la etapa următoare a lucrării lui Mendeleev, legată de verificarea practică și aprobarea legii periodice în știință; acest pas a fost prima confirmare a uneia dintre predicțiile deduse logic din legea periodică, referitoare la greutatea atomică a ytriului (v. 9) (vezi „Schema”). Astfel, calea cunoaşterii legii periodice a început cu o generalizare a datelor experimentale referitoare la proprietăţile elementelor individuale; apoi s-a trecut la derivarea „consecințelor” teoretice din generalizările făcute și din legea deschisă; s-a încheiat cu verificarea în practică a consecinţelor care decurg din lege. Confirmarea practică a acestor consecințe a însemnat că în acest fel legea a rezistat verificării experimentale, a fost justificată în practică, iar datorită acesteia s-a consolidat treptat din ce în ce mai ferm în știință, dobândind sensul adevărului obiectiv. Cursul cunoașterii legii periodice servește ca o confirmare vie și o ilustrare clară a poziției generale a dialecticii materialiste formulate de V. I. Lenin: „De la contemplația vie la gândirea abstractă și de la ea la practică - așa este calea dialectică a cunoașterii adevăr, cunoaștere a realității obiective” („Caiete filosofice”, 1947, pp. 146-147).

În perioada 1869-1871. Mendeleev a căutat să rezolve, prin cercetări chimice, problemele fundamentale legate de dezvoltarea legii pe care o descoperise. În cursul anului 1871, aceste probleme au fost grupate în jurul a două probleme principale: 1) studii chimico-analitice de laborator ale mineralelor rare, menite să descopere elementele prezise, în special ecasiliciul, a căror constatare ar fi un argument decisiv în favoarea validității legea periodică, și 2) cercetarea chimiei pământurilor rare pentru a determina locul în sistemul de elemente pentru didimiu, lantan și erbiu. Dar aceste studii experimentale nu au dat un rezultat pozitiv, ceea ce l-a forțat pe Mendeleev să caute alte modalități de rezolvare a problemelor fundamentale de fizică și chimie, puse de descoperirea periodicului.

legea, în special problema gravitației, deoarece toate proprietățile elementelor s-au dovedit a fi dependente de greutatea atomică. La rândul său, abordarea pentru elucidarea acestei cele mai complexe probleme a constat în căutarea celor mai ușoare elemente (dacă acestea ar exista în natură), în care proprietatea gravitației să apară într-o formă „pură”, fără a fi ascunsă de alte proprietăți fizice și

chimice. . Mendeleev a luat probabil eterul luminos (sau mondial) drept cel mai ușor element, crezând că este un gaz foarte rarefiat. Prin urmare, de îndată ce eșecul încercării de a rezolva prin mijloace chimice întrebările științifice fundamentale care decurg din legea periodică a devenit clar, Mendeleev și-a îndreptat brusc atenția asupra studiilor pur fizice ale acestor probleme, ajungând să se ocupe de studiul proprietăților. , și mai presus de toate, elasticitatea gazelor foarte rarefiate. La 11 decembrie 1871, a făcut ultima sa înscriere în jurnalul său de laborator referitoare la investigațiile sale chimice legate de legea periodică; La data de 14 decembrie a aceluiași an a fost făcută prima înscriere, referitor la cercetarea fizică deja nou începută, în ultimă instanță, în proiectarea acesteia, legată și de legea periodică (vezi nr. 49 din ap. 2t). Din acel moment și până la începutul anilor 1980, atenția principală a lui Mendeleev s-a îndreptat către probleme care nu au legătură directă cu legea periodică , deși omul de știință nu și-a oprit niciodată complet activitatea direct legată de această lege.

III. Examinare. 1872-1894 Deosebit de numeroase sunt lucrările lui Mendeleev referitoare la etapa care a început imediat după cei trei ani (1869-1871), care a fost aproape în întregime dedicată descoperirii legii periodice. Dintre toate etapele în care este împărțită activitatea științifică creatoare a lui Mendeleev, legată de legea numită, aceasta este cea mai lungă în timp. Deși în acești 23 de ani Mendeleev s-a ocupat de o mare varietate de probleme teoretice și practice, s-a îndreptat constant și sistematic de la an la an la descoperirea sa principală, care a fost cauzată de diverse circumstanțe: în primul rând, din motive destul de înțelese, Mendeleev a răspuns imediat la a făcut în străinătate descoperiri care au confirmat legea periodică și consecințele care decurg din aceasta; astfel, în primul rând, el a răspuns la descoperirea galiului (v. II și rezumate înrudite în ext. li) și scandiului (v. 12); în al doilea rând, Mendeleev a vorbit cu o serie de rapoarte și lucrări de generalizare referitoare la legea periodică direct (Art. 13 și add. 2c și Id) sau indirect (add. Ih și 2h); unele dintre ele au fost făcute în ordinea aparițiilor în străinătate - două lecturi londoneze (v. 13 și ext. Ih) și o scrisoare către Capeville (ap. 2c), altele - în ordinea aparițiilor în Rusia sub formă de articole pt. Dicționarul Enciclopedic (ap. Id și 2h); în al treilea rând, Mendeleev trebuia, cel puțin ocazional,

răspunde obiecțiilor critice ale oponenților legii periodice, în special față de Rammelsberg (art. 10 și rezumatul corespunzător din ext. li), și pretențiilor unor oameni de știință străini, precum L. Meyer, care au contestat calitatea de autor al Mendeleev în descoperirea acestei legi (add. 3c); în timp ce răspunsul la Rammelsberg (art. 10) a fost o continuare a art. 5 și 7 și, la rândul său, a fost afectată de continuarea din v. 11 și 12 (a se vedea „Schema”); în al patrulea rând, Mendeleev a făcut un raport către RFHO despre concluziile care decurg din legea periodică și se referă la o

serie de probleme generale, precum problema naturii greutății sau gravitației (nr. 49 în add. 2t) și unitatea. de materie (adăug. Dacă); în sfârșit, în al cincilea rând, Mendeleev și-a republicat în mod repetat de-a lungul anilor principala sa lucrare, Fundamentals of Chemistry, de fiecare dată completând și îmbogățind-o cu ceea ce știința dăduse în timpul scurs de la publicarea ediției sale precedente; în timpul menționat, „Fundamentals of Chemistry” a fost retipărit de patru ori; publicat. 2, 3, 4 și 5 (tabelele cuprinse în acestea sunt date în Anexele 2a-5a). În acest caz, tabelul de la ed. 3, repetând tabelul de la art. 11, a fost apoi reprodus în ext. Zs (vezi „Schema” atașată mai sus).

Principalul lucru care caracterizează lucrările lui Mendeleev în această etapă este creșterea și întărirea încrederii în justiția dreptului deschis ca lege obiectivă a naturii. În acest sens, Mendeleev adună constant și foarte atent, concentrează și generalizează toate faptele care au confirmat în practică consecințele derivate din legea periodică și prin aceasta au afirmat și întărit această lege în știință. Folosind caracterizarea exprimată de însuși Mendeleev în 1887, se poate defini întreaga etapă ca transformarea treptată a unei legi deschise dintr-o ipoteză bazată pe fapte („adevăr”) într-un adevăr general recunoscut. Spunând că „este necesar să se distingă clar adevărul realității de adevărul inferenței”, Mendeleev a scris: influențat de justificarea acelor consecințe altfel neașteptate pe care le-a provocat această ipoteză (de exemplu, corecții ale mărimii greutăților atomice, o schimbare în echivalența multor elemente, o indicație a proprietăților elementelor încă nedescoperite etc.), și sub impresia noului punct de vedere care descoperă o ipoteză și confirmă realitatea (de exemplu, valabilitatea periodică a proprietăților fizice). a elementelor și a compușilor acestora, clarificarea relațiilor, compușii de oxigen și hidrogen ai elementelor etc.) ”(add. 41; vezi p. 134 din acest volum).

Prima confirmare decisivă a legii periodice, de unde primul pas decisiv spre transformarea ei dintr-o ipoteză într-un adevăr dovedit în practică, a fost descoperirea galiului (Lecoq de Boisbaudran,

1875) și coincidența proprietăților sale cu proprietățile descrise anterior ale ekaaluminiului prezise de Mendeleev. Câțiva ani mai târziu (în 1879) această descoperire a fost revizuită de F. Engels în „Dialectica naturii” și comparată cu predicția planetei încă necunoscute a lui Lever, care a fost confirmată de descoperirea lui Neptun. Predicția îndrăzneață a lui Mendeleev cu privire la proprietățile elementelor încă nedescoperite, a apreciat Engels ca fiind o ispravă științifică. În 1877, în legătură cu descoperirea galiului, Mendeleev a scris în prefața la ed. 3 „Fundamentele chimiei”:

„Când (în 1869) l-am propus (sistemul de elemente. - Ed.) În prima ediție a acestei lucrări, încă nu aveam deplină încredere în aplicabilitatea generală a principiului de bază, exprimat în cuvintele: proprietățile atomilor și particulelor depind în primul rând de masa lor. Acum s-a născut această încredere. . . Convins de veridicitatea principiului principal, îl prezint în această ediție mai strict decât în cele două precedente” (add. Iq; vezi pp. 324-325 din acest volum).

Aceste cuvinte exprimă propoziția principală, sub semnul căreia Mendeleev citează toate lucrările despre legea periodică din 1875. coincidența proprietăților lor cu ceea ce a fost prezis pe baza legii periodice. În descoperirea galiului de către Lecoq de Boisbaudran, Mendeleev a văzut imediat o confirmare strălucită a legii periodice și a predicțiilor care decurg din aceasta; această descoperire a rezonat cu Mendeleev (art. I), iar apoi a fost generalizată în ed. 3 Fundamentele chimiei (adăugarea 3q) și într-o scrisoare către Keneville (adăugarea 2c); de aceeași importanță a fost și descoperirea scandiului de către Nilson (1879) și descoperirea din 1880 că proprietățile scandiului coincid cu cele prezise pentru ekabor, care a rezonat și cu Mendeleev (p. 12), și a fost apoi rezumată în ed. . 4 Fundamentele chimiei (adăugarea 2d); în cele din urmă, aceasta a fost descoperirea germaniului de către Winkler (1886) și coincidența proprietăților acestuia cu proprietățile ecasiliconului prezise de Mendeleev. Această descoperire a fost rezumată în ed. 5 Fundamente ale chimiei (ext. Is); un răspuns la aceasta este cuprins într-o prelegere din 1886 (vezi add. 6p).

În acești ani, legea periodică se transformă dintr-o ipoteză într-un adevăr general acceptat, dovedit în practică, pot fi afirmațiile a trei oameni de știință care, odată cu descoperirile lor de noi elemente (Ga, Sc și Ge), au dat o confirmare experimentală. a predicțiilor făcute de Mendeleev și, prin urmare, a adus triumfuri ale legii periodice:

Lecoq de Boisbaudran spunea despre coincidența proprietăților galiului cu cele prezise pentru aluminiu: „Cred că nu este nevoie să insistăm asupra importanței mari a confirmării concluziilor teoretice ale domnului Mendeleev cu privire la densitatea noului element”;

Nilson - despre coincidența proprietăților scandiului cu proprietățile prezise pentru ekabor'. „Astfel, gândurile chimistului rus sunt cel mai clar confirmate, ceea ce a făcut posibil nu numai să se prevadă existența substanței simple numite, ci și să se deducă în avans cele mai importante proprietăți ale acesteia”;

Winkler - despre coincidența proprietăților germaniului cu proprietățile prezise pentru dasilicon. „Acest lucru marchează o extindere remarcabilă a câmpului vizual chimic, un pas uriaș în domeniul cunoașterii”.

(Citat din Sat. „D. I. Mendeleev's Periodic Law and Its Philosophical Significance”, 1947, pp. 43-44).

În al doilea rând, în aceeași perioadă, de la an la an, s-au acumulat confirmări experimentale ale noilor valori ale greutăților atomice, pe care Mendeleev le-a propus pentru o serie de elemente pe baza legii periodice. Deja în 1875, ca răspuns la descoperirea galiului, Mendeleev a enumerat o serie de studii ale chimiștilor străini (Bunsen, Rammelsberg și Roscoe, Khidenius și Delafontaine, Cleve), care chiar înainte de 1875 au confirmat modificările propuse în greutățile atomice ale lui In, U. , Ce, Th, Yt, Er, Di și La. Lucrările ulterioare, în special studiul lui Brauner asupra ceriului, au confirmat corectitudinea valorii propuse a greutății atomice Ce, modificată conform legii periodice. La aceste elemente în ed. 4 „Fundamentals of Chemistry” (1881) a adăugat Ig şi Pt (adăug. Zg), iar în ed. 5 (1889) - de asemenea Os (vezi add. 5e, textul său a apărut pentru prima dată în ed. 5), ale cărui greutăți atomice au fost rafinate (pentru Ir - de Seibert în 1878) în conformitate cu ceea ce era cerut conform legii periodice.

Dacă în ed. 4 din Fundamentele chimiei, Mendeleev a fost nevoit să afirme că au existat ambiguități în rezolvarea formulei oxidului de Be și, prin urmare, a greutății sale atomice, apoi în ediția următoare (vezi ed. 5, p. 447) indică că nu numai Brauner (apărătorul legii periodice), dar chiar și adversarii formulei BeO înșiși (Nilson și Peterson) au confirmat în anii 80 tocmai această formulă, și deci legea periodică din acest paragraf.

Studiile lui Thorpe, care au confirmat modificarea greutății atomice Ti, și studiile lui Brauner (mai târziu s-au dovedit a fi inexacte) privind greutatea atomică Te, au jucat același rol în stabilirea legii periodice la păianjen.

În al treilea rând, dependențele nou descoperite între proprietățile elementelor s-au dovedit a fi de natură periodică și, la rândul lor, au confirmat generalitatea legii periodice. De o importanță deosebită a fost descoperirea de către Carnelli (1879) a dependenței proprietăților magnetice ale substanțelor simple de locul ocupat de elementele corespunzătoare în sistemul periodic.

Aceste trei grupuri diferite de confirmări experimentale ale legii periodice, făcute din trei părți diferite, au întărit invariabil în mintea nu numai a lui Mendeleev însuși, ci a tuturor chimiștilor în general, încrederea în corectitudinea acestei legi și în semnificația ei obiectivă.

În acest sens, există cuvinte la pagina 460 din ed. 5 „Fundamentele chimiei” despre „ucraineni” sau „afirmatorii” legii periodice. Subliniind că recunoașterea legii naturii vine numai după confirmarea

prin experiență, pe care oamenii de știință a naturii trebuie să o recunoască drept cea mai înaltă instanță a considerațiilor și opiniilor lor, Mendeleev scrie: și alții, care au justificat aplicabilitatea legii periodice la realitatea chimică, adevăraţii afirmatori ai legii periodice.

În 1886, la scurt timp după descoperirea germaniului, Mendeleev a inserat în cadrul general portretele a patru chimiști, pe care i-a numit în primul rând „întăritori ai legii periodice” (vezi mai jos reproducerea foto a acestor portrete și inscripțiile dedicate realizate pe spatele lor). cu explicaţii pe care le-a adăugat însuşi Mendeleev).

Lucrările lui Mendeleev de la sfârșitul anilor 1980 și începutul anilor 1990 (art. 13 și add. 1b, 2h și id) sunt marcate de rezumarea și generalizarea filozofică a tot ceea ce este legat de descoperirea și dezvoltarea ulterioară a legii periodice. De o importanță deosebită din acest punct de vedere este lectura de Faraday (v. 13) și lectura alăturată de la Londra (ext. Ih). Așa cum un articol generalizator scris în 1871 pentru Analele lui Liebig (Art. 7) a rezumat prima etapă în dezvoltarea legii în cauză - descoperirea acesteia, așa aproape 20 de ani mai târziu, în 1889, ambele Lecturi de la Londra (Art. 13 și adaugă. .ih) a rezumat următoarea etapă a dezvoltării sale - confirmarea sa experimentală. Acestea sunt, parcă, repere pe drumul către o cunoaștere din ce în ce mai profundă a uneia dintre cele mai mari legi ale naturii.

Chiar la începutul celei de-a doua etape de dezvoltare a legii periodice (1873), Mendeleev scria, ca răspuns la Rammelsberg, că „acum nu este necesar, și este imposibil, să se facă vreo considerație precisă despre elemente, ocolind legea periodicității” (Art. 10, p. 197 în volumul principal). La sfârșitul acestei etape, el a subliniat aceeași idee cu și mai multă forță, caracterizând legea periodică ca pe un telescop prin care se poate vedea foarte, foarte mult în câmpul nemărginit al evoluției chimice (articolul 13. p. 236 din volumul principal).

Rezumând rezultatele generale a 20 de ani de muncă - proprii și alți oameni de știință - asupra legii periodice, Mendeleev, în aceeași legătură, a luat în considerare o serie de întrebări chimice, filozofice și istorice. Dintre acestea, două trebuie subliniate: prima se referă la caracterizarea predecesorilor descoperirii legii periodice; printre ei, Mendeleev îi numește atât pe cei ale căror lucrări îi erau cunoscute și aveau o anumită influență asupra lui (Dumas, Lenssen etc.), cât și pe cei ale căror lucrări îi rămâneau necunoscute în momentul descoperirii legii periodice; și de aceea nu putea avea nicio influență asupra lui. Astfel, rezumând dezvoltarea pe-
43 *

numită drept, Mendeleev caută să le arate în termeni retroactivi, oferindu-le o imagine de ansamblu istorică largă (Art. 13 și add. 2c, 3c și lu).

A doua întrebare se referă la îndepărtarea lui Mendeleev de la ideea de complexitate și convertibilitate a elementelor, către care, dacă nu a fost complet înclinat, atunci cel puțin cu simpatie în stadiul anterior al dezvoltării legii periodice. Acum, în lucrările sale, se manifestă din ce în ce mai mult o atitudine negativă față de această idee, ceea ce a avut ca rezultat un discurs special pe acest subiect în 1886 (ext. If); mai ales insistent Mendeleev începe să-și manifeste atitudinea negativă față de această idee după apariția teoriei disocierii electrolitice (1887), care, în spiritul fostei teorii electrochimice a lui Berzelius, lega fenomenele chimice cu cele electrice, văzând cauza chimiei. în acțiunea particulelor încărcate electric - ioni (vezi nr. 80, ext. 2t). Mendeleev în același timp (1887) a venit cu teoria opusă - cu teoria hidratului (sau chimică) a soluțiilor, în care și-a apărat și fundamentat punctul de vedere inițial asupra relației chimiei nu cu proprietățile electrice ale particulelor, ci cu mecanica lor (add. 31 și 41 și rezumate aferente din ext. It). Evident, în legătură cu aceasta, în timp ce își apăra conceptul general chimico-mecanic, Mendeleev a început să se opună și ideii de complexitate și convertibilitate a elementelor, deoarece în opinia fizico-chimiștilor din acea vreme această idee era asociată cu conceptul chimico-electric.

Este caracteristic faptul că în această etapă, mai ales în anii 80 și 90, Mendeleev a împletit strâns domenii ale activității sale științifice precum dezvoltarea teoriei soluțiilor, opinii generale asupra materiei și conceptul chimico-mecanic care leagă chimia cu legile Mecanica newtoniană (vezi „Schema”), Remarcăm în această legătură că ext. 51 a fost într-o anumită măsură o continuare a add. 21 și 2v.

Considerațiile de mai sus explică selecția Părții a III-a în „Lista” și „Schemă”, care reflectă rezultatele lucrării lui Mendeleev, făcute pe calea transformării ideii de lege periodică într-un adevăr, verificat. prin practica.

IV. Dificultăți. 1895-1906 Un caracter oarecum diferit îl au studiile care se referă la ultima etapă a lucrării lui Mendeleev asupra descoperirii sale. Deși în acești 12 ani Mendeleev s-a ocupat mai ales de chestiuni de natură metrologică, precum și socio-economică, el a continuat să se refere sistematic la legea periodică, fapt care s-a datorat faptului că tocmai în acel moment, aproximativ din 1895, un revoluția a început în fizică și în toate științele naturii, captând pe orbita sa toate prevederile de bază ale științei fizico-fizico-chimice. Începutul imediat al acestei revoluții este legat de cei trei mari

„U STREP TE L P LEGII PERIODICE”. 1 8 8 (» ι .

Autografe ale inscripțiilor dedicate realizate de K. Winkler, Lecoq de Boisbaudran, B. Brauner și L, Nilsson și autograf de înregistrări de D. II. Mendeleev

Întăritori

legea periodica:

Clement Winkler. Freiberg în Saxonia. În 1886, a descoperit ekasilitium, pe care l-a numit Germanium. Ge = 72,3.

Lecoq de Boabaudran. Paris.

În 1875, a descoperit eka-aluminiu, numit Gallium Ga = 69,7

D-lui profesor D. Mendeleev din Sankt Petersburg îi depun cel mai înalt respect pentru L. F. Nilson Uppsala 4

Un semn respectuos de respect perfect și cea mai vie dorința mea de a-l considera pe Mendeleev printre prietenii mei L. de B.2

Nilson.

Uppsala în Suedia. În 1880 a descoperit un ecabor numit Scandium.

Sc = 44.

Biblioteca „Runivers”

Cl. Winkler, Freiberg,

Saxonia 1886 1 mai

După mine la fiul meu Vladimir 1886 D. MENDELEEV.

La Sankt Petersburg În memoria profesorului Dmitri Ivanovici Mendeleev Manchester

17

-Februarie 1881.

Boguslav Fedorovich Brauner 3

B. Brauner. Praga în Boemia.

În 1883 el a arătat că $T^3 = 125$, după cum rezultă din legea periodică.

i Autograful lui Winkler. 2 Autograf al lui L. de Boisbaudran. 3 Autograf Restul este autograful lui D. I. Mendeleev.

Brauner. 4 Autograful lui Nilson.

descoperiri fizice: razele i? (Roentgen, 1895), radioactivitatea (A. Becquerel, 1896) şi electronul (J. J. Thomson, 1897). Următoarele descoperiri au avut o importanță decisivă: radiul (M. Sklodowska-Curie și P. Curie, 1899), prima teorie a dezintegrarii radioactive (E. Rutherford și F. Soddy, 1902), primul model electronic (static) al atom (J J. Thomson, 1904), precum și alte descoperiri făcute în diverse domenii ale fizicii, în special în optică (P. N. Lebedev, M. Planck, 1899-1900). Începutul revoluției în fizică a supus unei ruperi radicale vechile concepte despre atomul indivizibil și elementul invariabil, ireversibil. În legătură cu descoperirea variabilității masei unui electron în funcție de viteza de mișcare a acestuia, fostul concept de masă neschimbată a fost supus aceleiași ruperi. Aceste descoperiri nu au putut să nu atingă în cel mai apropiat mod legea periodică, în special, înțelegerea naturii elementelor chimice și a naturii unei astfel de proprietăți a particulelor de materie precum masa lor. Părea că piatra de temelie pe care s-a bazat întreaga doctrină a legii periodice (conceptul de element ca individualitate chimică, conceptul de greutate atomică ca atribut constant și neschimbător al unui element) se prăbușește. Odată cu aceste idei, s-a prăbușit și tabloul chimico-mecanic deja depășit al lumii, pe care s-a bazat Mendeleev și pe care a încercat să facă punctul de plecare în prezentarea întregii sale doctrine a legii periodice. Noi descoperiri în fizică la sfârșitul secolului al XIX-lea - începutul secolului al XX-lea. au fost astfel un nou mare test pentru legea periodică. Fără excepție, toate descoperirile fizice și chimice care au avut loc în etapa anterioară (din 1872 până în 1894) au confirmat direct și direct legea periodică; și dacă uneori părea că unele date individuale intrau în conflict cu această lege (cum era cazul, de exemplu, cu beriliul la începutul anilor 80 ai secolului al XIX-lea), atunci a devenit în curând evident că nu există nicio contradicție aici și că doar verificare experimentală mai precisă pentru a da o nouă confirmare strălucită a legii periodice. Dar, în anii revoluției de început în fizică, a fost necesar să se coordoneze cu legea periodică nu o descoperire privată separată, ci un nou concept fizic al structurii și proprietăților materiei, care a intrat în conflict cu conceptul general chimic-mecanic. , care a servit, după cum părea atunci, drept bază a legii periodice. A fost un test cu totul diferit decât verificarea valorii densității galiului nou descoperit sau a formulei pentru oxidul de beriliu. A fost un test al înseși fundamentele legii periodice, fundamentele generale pe care s-a bazat, alături de întreaga doctrină a elementelor chimice.

Dificultatea specială de a rezolva această problemă pentru Mendeleev a fost că procesul de plecare de la ideea originală a complexității și descompunebilității elementelor sa intensificat brusc tocmai în anii 90 ai secolului al XIX-lea. Acest lucru a fost notat în a lui

lucrările etapei precedente, în special în art. 13, care a rezumat punctele sale de vedere în acest domeniu. Se poate spune că atitudinea negativă a lui Mendeleev față de ideea de complexitate și descompunebilitate a elementelor s-a intensificat în special tocmai în momentul în care primele date experimentale au devenit cunoscute confirmând direct această idee și când astfel de confirmări au început să se acumuleze într-un mod din ce în ce mai mare. Cantitate.

Mendeleev era ferm convins că nicio descoperire nu ar putea submina legea periodică, sau măcar să o zguduie. La 10 iulie 1905 (cu un an și jumătate înainte de moartea sa), a făcut o înregistrare în jurnal, în care scria: „Conform legii periodice, viitorul nu amenință cu distrugerea, ci promite doar suprastructuri și dezvoltare, deși ca rus. au vrut să mă șteargă, mai ales pe nemți. Aici am avut noroc, mai ales cu prezicerea galiului și germaniului ”(Arhiva, vol. I, pp. 34-35).

Dar Mendeleev nu a rămas un spectator pasiv al evenimentelor care se desfășoară în fizică. S-a implicat activ în ele pentru că au atins legea periodică. În 1898 își exprimă atitudinea finală ■ față de ideea transmutabilității elementelor (ap. 2f); nu o respinge a priori şi chiar îşi repetă gândurile din 1870-1871. că explicaţia legii periodice trebuie căutată în complexitatea (şi deci variabilitatea) elementelor. Cu toate acestea, Mendeleev și-a îndreptat atenția principală spre infirmarea a ceea ce a fost prezentat ca date faptice, care ar fi confirmat convertibilitatea elementelor. Mai târziu, în legătură cu descoperirea radiului și cu un studiu mai profund al fenomenelor de radioactivitate, Mendeleev a încercat să salveze vechiul tablou chimico-mecanic al lumii de la colaps cu indivizii (elemente) chimici neschimbați, indestructibili, înzestrați cu un semn constant de masă (sau greutate atomică). O astfel de încercare se reflectă în ultimele două ediții ale Fundamentelor chimiei (Art. 15 și Ap. 4f, 5g, 4h și 5h), într-o serie de articole și discursuri (App. 2f, 3f) și mai ales într-un articol anume dedicat justificării unei astfel de încercări (vezi adăugarea 3g). În ochii lui Mendeleev, conceptul de eter mondial (ext. 3g) a fost un colac de salvare pentru vechea imagine chimico-mecanică a lumii; astfel lucrările corespunzătoare ale lui Mendeleev la începutul secolului al XX-lea. s-a dovedit a fi o continuare neașteptată a cercetărilor sale în anii '70 ai secolului al XIX-lea. peste gaze rarefiate, printre care apoi a presupus că găsește un ipotetic eter mondial (vezi nr. 49, add. 2t).

Încercând să salveze vechea idee a unui element neschimbător ca purtător al individualității chimice a unei substanțe și, în același timp, un bastion pentru legea periodică, Mendeleev și-a asociat încercarea „cu negarea unei noi imagini electromagnetice a lume, care a început să prindă contur încă din a doua jumătate a secolului al XIX-lea, iar la începutul secolului al XX-lea a câștigat rapid dominația. Atitudinea negativă a lui Mendeleev față de conceptele chimico-electrice și opoziția față de acestea

conceptele mecanice s-au dezvoltat în el în anii studiilor sale și la începutul activității sale științifice (anii 50 ai secolului al XIX-lea), când toată chimia s-a dezvoltat sub semnul prăbușirii teoriei electrochimice („dualiste”) a lui Berzelius și a victoria teoriei unitare a lui Gerard, care se baza pe caracterul antielectric. În 1902, în prefaţa la ed. ́I (p. VII) Mendeleev a scris: „Fiind aproape jumătate de secol, deși un mic, dar totuși un participant activ la dezvoltarea chimiei, mi-am dorit ca în cartea mea să fie urme ale modului în care un adept convins al lui Gerard privește principalele sarcini ale teoriei chimiei. elemente la începutul secolului al XX-lea. De exemplu, voi sublinia că, cu cât a trebuit să mă gândesc mai mult la natura elementelor chimice, cu atât m-am abătut mai mult atât de la conceptul clasic de materie primară, cât și de la speranța de a realiza ceea ce mi-am dorit prin studierea fenomenelor electrice și luminoase, și de fiecare dată mi-am dat seama mai urgent și mai clar că mai devreme sau la început ar trebui să primesc o idee mai reală decât în prezent despre „masă” și despre „eter”. Acest gând a fost inclus în prefața la ed. 8 Fundamentele chimiei (vezi add. 3h, pp. 585-587 în volumul principal).

Dar, pe lângă, ca să spunem așa, testul general al legii periodice aflate la temelia ei, legat de descoperirile radioactivității, a radiului și a electronului, această lege a fost menită să treacă și alte teste, constând în dificultățile de a plasa unele elemente în sistemul periodic. Aceste dificultăți au vizat: 1) elemente de pământuri rare (adăugați. 2e, 3f și 8a, notă, la tabel); 2) așa-numitele anomalii ale greutăților atomice ale lui Te și J, Co și Ni (și mai târziu Ar și K), în urma cărora a fost încălcată succesiunea de aranjare a acestor elemente în ceea ce privește greutățile lor atomice, astfel încât cele mai grele (Te, Co, Ar) le-au precedat pe cele mai ușoare (J, Ni, K), și nu le-au urmat (v. 14 și 15, ext. 7a, 8a, 2d și 4e); 3) un test deosebit de mare a fost descoperirea Ar și a altor gaze inerte și plasarea lor în tabelul periodic (articolele 14 și 15, add. Ig-4g). Mendeleev a scris despre acest test al legii periodice: „Testul a fost critic atât pentru sistemul periodic, cât și pentru analogii argonului. Ambii nou-veniți au trecut acest test cu strălucire, adică greutățile atomice (în termeni de densitate) găsite din experiență pentru heliu și analogii săi s-au dovedit a fi în perfect acord cu legea periodică” (Art. 3g, p. 490 în volumul principal).).

Același test este menționat în ed. 7 „Fundamentals of Chemistry” (p. 459, nota [8 tri]): „Acesta a fost un fel de test al laturii teoretice a legii periodice, precum testul care i s-a dat a fost plasarea beriliului în număr. a elementelor II, și nu III- grupele ei. Cum a fost trecut cu succes acest ultim test. . ., deci legea periodică, fără a încălca deloc, s-a dovedit satisfăcătoare și pentru elementele de argon ”(cf. Art. 15, p. 315 în volumul principal).

Una dintre cele mai importante trăsături ale proceselor pe care legea periodică a trebuit să le suporte încă din 1895 a constat în neașteptarea lor, în faptul că nu erau și nu puteau fi prezise pe baza legii periodice. În ed. 7 din Fundamentele chimiei (p. 674, nota [15 bis]), numind descoperirile de elemente de argon (în special heliu) și substanțe radioactive cele mai importante descoperiri în fizica și chimia timpului nostru, Mendeleev subliniază: „Ei și altele reprezintă un fel de surpriză și extremă, legată în unele moduri încă profund ascunse de evoluția extremă a elementelor uraniului însuși” (cf. ext. 5g, p. 522 în volumul principal). Mai ales despre descoperirea gazelor inerte în ed. 7 (p. 459, nota [8 tri]), Mendeleev a subliniat aceeași idee: „Când s-a stabilit sistemul periodic (1869), nu numai că argonul și analogii săi nu erau cunoscute. . ., dar nu exista niciun motiv să bănuiască posibilitatea existenței unor astfel de elemente ”(cf. Art. 15, p. 315 în volumul principal).

Totuși, în 1869, pe baza noului sistem periodic stabilit, Mendeleev a alcătuit două serii de elemente (atomice par și impar), din care a urmat predicția elementelor cu greutăți atomice: x20 (între F19 și Na23) și x36 (între F19 și Na23). C135 și K39), și, de asemenea, parțial l-2 (între K1 și Li7) (vezi f. 14). Se pare că, în viitor, Mendeleev a uitat de schița sa brută a două rânduri de elemente. A fost descoperit abia recent în Muzeul-Arhiva de la Universitatea de Stat din Leningrad.

„Schema” arată că la aceasta, etapa finală a lucrării științifice a lui Mendeleev, toate domeniile lucrării sale legate de legea periodică converg ca fire în ultima (a VIII-a) ediție a „Fundamentals of Chemistry” și mai ales în Cap. XV, dedicat legii periodice (articolul 15). Acest capitol este rezumat și contopit în acele „patru aspecte ale materiei”, a căror dezvoltare a dus la descoperirea legii în sine: 1) izomorfism, 2) volume specifice, 3) forme de compuși și 4) greutăți atomice (vezi rândurile care duc în „Schemă” la articolul 15 și la ext. le - 5e, cuprinzând fragmentele relevante din ediția 8 a Fundamentelor chimiei). Liniile care reprezintă studiul elementelor individuale, grupurile și familiile acestora duc la aceeași verigă finală în întreaga lucrare științifică a lui Mendeleev: uraniu (vezi linkul către ext. 5g de pe „Schema”), cerite (vezi linia care leagă ext. 3f cu ext. 2e), argon (vezi linia de la add. Ig - 2g la st. 15 si add. 4g). La art. 15 rezumă și acele linii care reprezintă studiul soluțiilor și al compușilor nedeterminați în general, precum și pe cele în care s-a reflectat lupta lui Mendeleev pentru o elucidare corectă a istoriei descoperirii legii periodice (vezi „Schema”).

„Schema” prezintă, de asemenea, diferite tipuri de „întrețesuri” între domenii individuale ale operei lui Mendeleev: dezvoltarea ideilor generale despre materie, cărora le sunt consacrate o serie de lucrări (adăug. 2f, 3g, 2d), se încheie cu capitolele din ed. 8 „Fundamentals of Chemistry” (adăug. 3h - 5h), iar acesta este un pa-

guvernul este strâns legat de încercările de a interpreta materia și proprietățile ei chimice din punctul de vedere al mecanicii newtoniene și al legilor sale, ceea ce duce la aceleași „Fundamente ale chimiei” (vezi anexa 4f). În același timp, lucrările individuale care reflectă o direcție a cercetării lui Mendeleev se află într-o anumită relație cu celelalte lucrări ale sale, reprezentând o direcție diferită, cum ar fi, de exemplu, ext. 2f este legat de ext. 3f, art. 14 - cu ext. 3g, iar acesta din urmă este cu ext. 5g și 7a.

În general, „Schema” arată următoarea imagine a dezvoltării lucrării științifice a lui Mendeleev ca chimist teoretic; la început, toate direcţiile principale ale activităţii sale ştiinţifice au convergit în descoperirea legii periodice; această lege a devenit apoi linia principală, principală, unificând axa lucrărilor ulterioare ale lui Mendeleev în acest domeniu; la sfârșitul vieții și drumului științific al marelui om de știință, toate domeniile remarcate ale intereselor sale științifice au convergit în ultima ediție a Fundamentals of Chemistry, principala sa lucrare, întrucât au convergit de fiecare dată în următoarea ediție a acestei cărți.

REFERINȚĂ BIBLIOGRAFICĂ

DESPRE COLECȚIILE DE LUCRĂRI LUI D. I. MENDELEEV DESPRE LEGEA PERIODICĂ

După cum se știe, Mendeleev nu a făcut o prezentare exhaustivă a marii sale descoperiri în niciuna dintre lucrările sale separat, așa cum a fost în „Investigarea soluțiilor apoase prin greutate specifică”, care rezumă munca sa privind soluțiile. Prin urmare, numai totalitatea tuturor lucrărilor lui Mendeleev consacrate legii periodice, descoperirii și dezvoltării ulterioare a acesteia, poate oferi o imagine destul de completă a acestei descoperiri, în legătură cu care era inevitabil să urmați calea alcătuirii colecțiilor de lucrări ale lui Mendeleev. legate de legea periodică. Conform acestui principiu, au fost întocmite colecții publicate anterior, precum și această carte în două volume.

La alcătuirea fiecărei astfel de colecții, editorii și compilatorii ei au trebuit să țină cont de originalitatea, vastitatea și eterogenitatea lucrărilor lui Mendeleev legate de legea periodică.

Moștenirea științifică a lui Mendeleev, legată de legea periodică, este departe de a fi omogenă ca natură și semnificație. Prima și cea mai importantă parte a acesteia constă în lucrări complete, integrale, dedicate legii complet periodice sau consecințelor individuale care decurg din aceasta, de exemplu, problema eterului mondial.

O altă parte, de asemenea foarte semnificativă, deși diferită ca natură, constă în scurte rezumate ale numeroaselor comunicări referitoare la legea periodică. O parte specială este formată din fragmente separate legate de legea periodică, dar extrase din lucrări care o afectează doar parțial, fiind în general consacrate altor probleme. Extrase din Fundamentele chimiei ies în evidență aici, deoarece legea periodică în sine a fost descoperită în procesul de scriere a acestei cărți și apoi și-a găsit expresia cea mai completă în

ea. În cele din urmă, ultima parte încheie rezumate și extrase din lucrări care au fost scrise de Mendeleev înainte de descoperirea legii periodice și a conținutului.

au cules în sine germenii acestei descoperiri, fiind de fapt pregătirea ei.

Culegeri de lucrări ale lui D. I. Mendeleev conform legii periodice au fost publicate de mai multe ori. Aici sunt comparați cu această ediție atât în componența lor, cât și în aparatura cu care sunt echipate. Numerele indicate în text corespund denumirii principalelor articole (articol) și completări (ext.) incluse în această ediție a ambelor volume; literele din paranteză indică numele traducătorului: (M.) - B.N. Mnshutkin, (K.) - V. Ya. Kurbatov. Colecțiile publicate în URSS sunt date în ordinea timpului publicării lor. La final, este luată în considerare ediția germană, publicată în seria Ostwald de clasici ale științei, în care lucrările lui Mendeleev sunt plasate împreună cu lucrările lui Lothar Meyer, care este prezentat ca co-autor al descoperirii periodicului. lege.

1. Prima colecție publicată cu mai bine de 30 de ani în urmă a fost D. I. Mendeleev, The Periodic Law (editat de B. N. Menshutkin, GIZ, 1926^ VII+ 254 pagini, seria Classics of Natural Science, cartea 15). Textul aparținând lui Mendeleev ocupă 161 de pagini (p. 3-163), restul cărții este un articol al editorului „D. I. Mendeleev și cea mai recentă dezvoltare a legii periodice. Această colecție cuprinde următoarele articole: integral Art. 1, 2, 3, 4, 6, 7 (M.) și 13, apoi mai multe tabele din edițiile a 3-a, 4, 5, 6, 7 și a 8-a ale Fundamentelor de chimie și câteva fragmente din add. 406, 410g 411 și 414 la ed. 8 din aceleași Fundamente (p. 613-614, 617-619, 620). Principalul dezavantaj al acestei colecții a fost incompletitudinea ei. În același timp, s-a făcut în ea o încercare valoroasă de a reflecta, cel puțin parțial, dezvoltarea concepțiilor lui Mendeleev asupra legii periodice arătând cum a evoluat expresia acestei legi, i.e. sistem periodic de elemente, în edițiile ulterioare ale Fundamentelor de chimie până la ed. 8 (1906) inclusiv.

2. A doua publicație similară în timp a fost colecția: D. I. Mendeleev. Studiul soluțiilor apoase. Raportul proprietăților cu greutatea atomică a elementelor. Sistem natural de elemente. The Periodic Law of Chemical Elements (Selected Places) (cu un articol introductiv și note de D. L. Talmud, Lenoblizdat, 1931, 60 de pagini, seria „Classics of World Science”, supliment la revista „Buletin of Knowledge”). Textul aparținând lui Mendeleev este de 48 de pagini (p. 13-60), dintre care 39 de pagini (p. 13-51) sunt consacrate lucrărilor sale conform legii periodice. Această colecție cuprinde fragmente din art. 2, 6, 7 (M.) și 13, precum și ed. 8 „Fundamentele chimiei”. Restul cărții este alcătuit din articolul introductiv „D. I. Mendeleev și rolul său în știință”. Această colecție este o retipărire a celei anterioare, dar într-o formă foarte prescurtată.

3. A iesit in timp urmatoarea colectie: D.I. Legea periodică a elementelor chimice, 1834-1934 (alcătuită de M. P. Du-

Ikelsky, A. V. Rakovsky și Yu. B. Rumzhr, Goshimtekhizdat, 1934, 233 pagini). Este compilat în întregime din lucrările originale ale lui Mendeleev și, spre deosebire de colecțiile anterioare, este lipsit de orice comentarii și un articol introductiv. A inclus complet 1,2, 3, 4, 6, 7 (M.), 8, 10 și 13, .ext. 3g, apoi tabele de elemente din edițiile a IV-a, a V-a, a VI-a, a VII-a și a VIII-a ale Fundamentelor de chimie și aceleași extrase din suplimentele la ed. 8, care au fost date în prima dintre aceste culegeri (ed. 1926) În plus, în colecția ed. 1934, au fost incluse șapte extrase din procesele-verbale ale întrunirilor științifice (ale societăților, congreselor), care conțineau un rezumat al rapoartelor și generalizărilor făcute de Mendeleev la aceste întâlniri. În volumul principal al acestei ediții, aceste extrase sunt date în art. 12, iar în ext. li si daca. Această colecție este, fără îndoială, mai completă decât precedentele; este de fapt alcătuit ca o retipărire extinsă a primei culegeri (ed. 1926) 45 prin adăugarea ei a trei articole noi (art. 8 și 10 și add. 3g), precum și cele șapte extrase din procesul-verbal menționat mai sus. Valoroasă aici a fost o încercare de a lumina mai pe deplin dezvoltarea ulterioară a opiniilor lui Mendeleev asupra legii periodice, în special în legătură cu descoperirea galiului (ext. li) și scandiului (Art. 12), precum și relația sa cu verificarea. a greutății atomice a ytriului (ext. li) , asupra problemei peroxizilor (v. 8), asupra unității materiei (adăugați dacă), - asupra eterului mondial (adăugați 3g). Deficiențele colecției includ faptul că a inclus ca articole independente o serie de extrase din protocoale, repetând pe scurt articolele corespunzătoare citate în aceeași colecție integral (articolele 3, 4 și 6).

4. Aproape concomitent cu precedenta, a fost publicată o colecție asemănătoare, dar mult mai extinsă: D. I. Mendeleev. Lucrări alese, vol. II, Drept periodic (compilat de V. Ya. Kurbatov, Goshimtekhizdat, Divizia Leningrad, 1934, 519 pagini). Include întregul articol. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, I (K.), 12, 13, 14 și o parte din art. 15; pe langa: ext. 1c (K.), 2c (K.), 3s (K.), Id, If, 2f, Ig, 3g, Ih, 2h, șapte rezumate din ext. li, două rezumate din ext. 2i și întregul articol despre capacitatea termică, care este dat în acest volum suplimentar ca ext. 1sh.

Colecția a inclus apoi tabele și fragmente lungi din toate cele opt ediții ale Fundamentals of Chemistry; în plus, a inclus prima parte a ext. 2i. Astfel, această colecție este mai completă decât cele anterioare.

Avantajul său neîndoielnic este includerea în ea a extraselor detaliate (și nu doar a tabelelor de elemente) din toate edițiile Fundamentals of Chemistry; din punct de vedere al volumului, aceste extrase alcătuiesc puțin mai puțin de jumătate din întreaga colecție (214 pagini). O

astfel de atenție acordată Fundamentelor chimiei, care a fost aproape absentă în toate colecțiile anterioare de acest tip, se datorează, în primul rând, faptului că, așa cum a subliniat însuși Mendeleev, legea periodică a fost

deschis în procesul de scriere și prelucrare ed. 1 din Fundamentele chimiei și, în al doilea rând, că dezvoltarea ulterioară a acestei legi, după descoperirea ei, s-a reflectat în edițiile ulterioare ale aceleiași cărți. Astfel, „Fundamentals of Chemistry”, luate în volumul tuturor publicațiilor sale, cum ar fi, acumulează întreaga istorie a acestei descoperiri.

Un alt avantaj al colecției numite este includerea în ea a multor lucrări noi ale lui Mendeleev, referitoare atât la momentul descoperirii legii periodice, cât și la una ulterioară, de exemplu, lucrarea despre ceriu (Art. 5) , despre paternitatea lui Mendeleev în descoperirea legii periodice (add. 1s, 2s , 3c), un răspuns mai detaliat la descoperirea galiului (Art. 11 și parțial ext. li), rapoartele lui Mendeleev despre descoperirea argonului (ext. Ig), articolele sale de generalizare din Dicționarul Enciclopedic (Art. 14 și ext. Id și 2h), un articol interesant privind problema transformării elementelor (add. 2f), etc. Multe dintre aceste lucrări au fost traduse special. pentru această colecție de către compilatorul său în rusă.

Principalul dezavantaj al colecției este natura sa de manual, supraîncărcarea cu diverse feluri de extrase, extrase, scurte rezumate, extrase din protocoale, care rup integritatea cititorului asupra impresiei textului citit. În același timp, multe extrase de protocol sunt date în paralel cu articolele corespunzătoare care conțin o prezentare completă a acelorași lucrări. De asemenea, trebuie remarcat faptul că există repetări în colecție, deoarece textele diferitelor ediții ale Fundamentelor chimiei coincid complet sau parțial (a se vedea recenzia din Buletinul Academiei de Științe a URSS, nr. 2, 1957).

Colecția este prevăzută doar cu o postfață foarte scurtă și pur formală (p. 519) și câteva note de subsol, care este, fără îndoială, insuficientă pentru utilizarea sa.

Un dezavantaj comun al tuturor publicațiilor enumerate mai sus a fost caracterul incomplet al acestora, nu numai în sensul lipsei unui număr de lucrări clasice importante ale lui Mendeleev referitoare la legea periodică, ci și în ignorarea completă a tuturor lucrărilor sale anterioare (pentru 1855-1868), care a dus în mod logic la această descoperire. Al doilea defect general este absența completă sau aproape completă a notelor și comentariilor și a oricăror indicații; aceasta nu putea fi compensată de articole introductive consacrate biografiei științifice a lui Mendeleev sau poziției legii periodice în știința modernă.

5. În legătură cu analiza sistematică a materialelor de arhivă ale lui Mendeleev începută în 1949, referitoare la legea periodică, a fost publicată o colecție: D. I. Mendeleev. Materiale noi despre istoria descoperirii dreptului periodic (M.-L., ed. Academiei de Științe a URSS, 1950, 147 pagini).

Muzeul lui D. I. Mendeleev la Universitatea de Stat din Leningrad. A. A. Zhdanova. Reprezentant. ed. prof. N. A. Figurovsky).

Cartea conține două publicații, două prefețe la acestea. „Din Comisia pentru istoria chimiei” (p. 3-5) și „Prefață la ambele publicații” de M. D. Mendeleeva și T. S. Kudryavtseva (p. 6-8) și Anexă. Prima publicație conține materiale pregătitoare pentru art. 1 și ambele ediții (rusă și franceză) Art. 1; al doilea este un original rusesc scris de mână de Art. 7. Textul a fost descifrat de M. D. Mendeleeva și T. S. Kudryavtseva, tabelul a fost descifrat de B. M. Kedrov. Textul manuscriselor lui Mendeleev ocupă paginile 9-83, textul Anexei (comentar la proiectul tabelului, reflectând progresul descoperirii legii periodice) - pp. 87-145.

Scopul colecției este de a publica și comenta documente de arhivă necunoscute anterior ale lui Mendeleev.

6. În același scop, trei ani mai târziu, a fost publicată o colecție mai completă de materiale de arhivă ale lui D. I. Mendeleev referitoare la descoperirea legii periodice: D. I. Mendeleev. Arhiva Științei, Volumul I, Drept periodic. Sistem natural de elemente. Manuscrise și tabele 1869-1871 (M., ed. Academiei de Științe a URSS, 1953, 867 pagini. Griffin: „Academia de Științe a URSS. Comisia pentru dezvoltarea patrimoniului științific și publicarea lucrărilor lui D. I. Mendeleev. - Muzeul- arhiva lui D. I. Mendeleev la Universitatea de Stat din Leningrad. A. A. Zhdanova". Editorul-şef al volumului este academicianul A. V. Topchiev).

Volumul conține 19 publicații, trei anexe și indici. Publicațiile sunt întocmite după principii tematice și cronologice; ele acoperă următoarele manuscrise ale lui Mendeleev: prima se referă la pregătirea Art. 1 și 2; al doilea - art. 3 și cu referire la art. 4; al treilea și al patrulea - pregătirea „Sistemului natural de elemente”, cuprins în art. 5 și 6; a cincea este pregătirea și redactarea art. 5; al șaselea - pregătirea și redactarea art. 6; a şaptea - elaborarea planurilor ed. 1 „Fundamentele Chimiei”, cu care ext. 1b, 2b și ext. 40; al optulea - tabele „Sistemul natural de elemente” (adăugarea Ia); a noua - ext. 3; al zecelea, întocmirea unui raport privind apa de cristalizare (adăug. 2i); 11 - pregătirea art. 7 și publicațiile ei; 12 - pregătirea art. 8; al 13-lea - întocmirea unui raport privind volumul compușilor cloruri (adăug. 2i) și art. 8; 14 - studii de volume specifice, care s-au reflectat într-o serie de lucrări ale lui Mendeleev din acea vreme și mai târziu; 15 - pregătirea prelegerilor publice (add. 4p) și ultimele capitole și secțiuni ale ed. 1 Fundamentele chimiei (adăugarea 2b); 16

- întocmirea unui raport privind compușii amoniac-metali (adăug. 2i), precum și a add. 21; 17 - pregătire și redactare ext. 2t; 18 - pregătirea art. 9; 19 - idei legate de art. 7 (secțiunea 6) și chiar prelegerile anterioare (ap. 2p).

Primul apendice este o listă cronologică a lucrărilor lui Mendeleev despre legea periodică; al doilea - răspunsuri la art. 2, 5 și 6

în revista Mining din acea vreme; al treilea - comentează lucrările lui Mendeleev, reflectând mișcarea gândirii sale de la „Experiența sistemului de elemente” (articolul 1) „la „sistemul natural de elemente” (articolele 5, 6 și 7 și ext. Ia).).

Volumul are două prefațe: „De la Comisia pentru dezvoltarea patrimoniului științific și publicarea lucrărilor lui D. I. Mendeleev” (p. 7-11) și „Prefață la publicarea manuscriselor și a tabelelor D. II. Mendeleev” de M. D. Mendeleeva și T. S. Kudryavtseva (p. 12–14). Textele manuscriselor au fost descifrate de M. D. Mendeleeva și T. S. Kudryavtseva cu participarea lui T. N. Chentsova și R. B. Dobrotin, iar tabelele au fost descifrate de B. M. Kedrov.

Textul manuscriselor lui Mendeleev ocupă un total de 473 de pagini, note la publicații - 213 pagini, aplicații și indici - 167 de pagini.

7. Pe lângă colecțiile enumerate mai sus, publicate în URSS, în Germania, în seria „Ostwald’s Klassiker” (nr. 68), a fost publicată în timpul vieții lui Mendeleev o colecție de articole dedicate sistemului natural de elemente: „Das natürliche System der Chemischen Elemente”. Abhandlungen von Lothar Meyer 1864-1869 și D. Mendelejeff 1869-1871. Herausgegeben von Karl Seubert, Leipzig, 1895 (ed. 2, 1913). Includea art. 2 și 7, scrise de Mendeleev, iar rezumatul (distorsionat) art. 2 dintr-o revistă germană. Dezavantajul acestei colecții este incompletitatea ei și, cel mai important, încercarea compilatorului său de a portretiza problema ca și cum paternitatea descoperirii legii periodice îi aparține nu numai lui D. I. Mendeleev, ci și lui Lothar Meyer. În acest scop, în colecție, lucrările lui L. Meyer, datate 1864-1869, sunt puse în contrast cu lucrările lui Mendeleev din 1869-1871. Astfel, cititorul are impresia că Mendeleev, din punct de vedere cronologic, este doar un succesor al descoperirii lui L. Meyer. De altfel, articolul principal al lui L. Meyer, consacrat sistemului natural de elemente, a fost publicat în 1870, după art. 1, 2, 3 și 4 din Mendeleev, cuprinzând toate prevederile principale legate de legea periodică, inclusiv cele pe care Meyer le-a conturat în articolul său din 1870. Mai mult, L. Meyer însuși se referă direct la D. I. Mendeleev și pe tabelul său de elemente ca fiind sursa pe care a folosit-o când a scris acest articol. Prin urmare, această colecție nu poate fi considerată compilată în mod satisfăcător, iar însuși conceptul ei ar trebui considerat ca profund greșit, dictat de scopuri străine științei autentice. Pentru modul în care a fost pregătită publicarea acestei colecții, vezi scrisoarea lui L. Meyer către D. I. Mendeleev (Questions

of the history of natural science and technology, numărul 3, 1957, p. 180).

8. În pregătirea acestei lucrări în două volume, compilatorul ei a pornit din experiența tuturor colecțiilor publicate anterior de lucrări ale lui Mendeleev despre legea periodică și au fost luate în considerare atât avantajele, cât și dezavantajele acestora (pentru a le preveni). Comparativ cu vol. II al Aleşilor

lucrări ale lui D. I. Mendeleev ca fiind cea mai completă dintre toate edițiile anterioare de acest fel, această ediție în două volume include în plus următoarele lucrări: în volumul principal - art. 9 și întregul art. 15, int. 2d, 3f, Ih, Ij-4j și câteva rezumate în ext. li și 2i ; volumul suplimentar este compus aproape în întregime din materiale neincluse în vol. II, cu excepția add. lin, rezumat din 1872 în ext. 2t și prima parte ext. 2i. În plus, volumul principal include multe fragmente noi din Fundamentele chimiei, în special tabele de elemente și compușii acestora.

Materialul nou adăugat se referă în principal la lucrările timpurii ale lui Mendeleev (realizate înainte de 1839), lucrările sale având drept scop extinderea legii periodice la domenii mai complexe ale chimiei (compuși moleculari și polimerici, soluții, teoria valenței, sau atomicității etc.).), unele dintre discursurile lui Mendeleev la întâlnirile științifice în legătură cu legea periodică, precum și activitățile sale de prelegere, care au însoțit lucrările omului de știință despre Fundamentele chimiei și, împreună cu acestea, despre legea periodică.

LISTA PRELEGELOR NEPUBLICATE DESPRE CHIMIE LUI D. I. MENDELEEV *

Texte și note de curs

1. Note de curs de D. I. Mendeleev despre chimia teoretică. Universitatea din Petersburg, 1857. Manuscrisul lui D. I. Mendeleev (I).

2. Note de curs de D. I. Mendeleev despre chimia teoretică. Universitatea din Petersburg, 1861 (?) Manuscrisul lui D. I. Mendeleev (I).

3. Prelegeri de D. I. (Mendeleev despre chimia teoretică și organică. Înregistrat de G. G. Gustavson. Universitatea din Petersburg, 1862/63 acad., anul (I)..

4. Prelegeri de D. I. Mendeleev despre chimie teoretică. Universitatea din Petersburg, 1862. Ediție litografiată (I).

5. Prelegeri de D. I. Mendeleev despre chimie teoretică. Universitatea din Petersburg, 1864. Ediție litografiată (I).

6. Prelegeri de D. I. Mendeleev despre chimie teoretică. Universitatea din Petersburg, 1864 (?) Ediție litografiată (II).

7. Prelegeri de D. I. Mendeleev despre chimia organică. Institutul de Tehnologie din Petersburg, 1866/67 acad. an. Ediție litografiată (II).

* Lista a fost întocmită de V. A. Krotikov. Secțiunile acestor prelegeri referitoare la legea periodică sau pregătirea descoperirii sale, precum și programele de prelegeri enumerate mai jos, vor fi incluse în volumele II (1869-1871). III (1872-1906) și IV (1855-1868) Arhiva științifică a lui D. I. Mendeleev. După aceea, ele vor fi publicate ca materiale suplimentare la această ediție.

Numerele dintre paranteze indică locul de depozitare: (I) - Muzeul-Arhivă la Universitatea de Stat din Leningrad. (II) - Biblioteca Publică de Stat. M. E. Saltykov-Șcedrin (Leningrad). (III) - Filiala Moscova a Arhivei Academiei de Științe a URSS. (IV) - Arhiva Istorică de Stat a Regiunii Leningrad.

8. Prelegeri de D. I. Mendeleev despre chimia anorganică. Universitatea din Petersburg, 1870/71 acad. an. Înregistrat de M. Volkov (I).

9. Curs elementar de chimie de D. I. Mendeleev („Unfinished Brief Chemistry”). Înregistrare textuală. 1874 (I).

40. Prelegeri ale lui D. I. Mendeleev despre chimia anorganică. Universitatea Petersburg, 1881/82 acad., an, semestrul I. Note de V. I. Vernadsky și I. A. Kablukov (III).

11. Prelegeri de D. I. Mendeleev despre chimia anorganică. Universitatea Petersburg, 1889/90 acad. an. Înregistrarea textuală a lui B.P. Weinberg (I).

12. Prelegeri separate de D. I. Mendeleev despre chimie, înregistrate de A. I. Mendeleeva. anii 1880-1890 (eu).

II programe de cursuri

1. Programul prelegerilor lui D. I. Mendeleev despre chimie teoretică. Universitatea din Petersburg, 1856. Manuscrisul lui D. I. Mendeleev (IV).

2. Programul prelegerilor lui D. I. Mendeleev despre chimie teoretică. Universitatea din Petersburg, 1857. Manuscrisul lui D. I. Mendeleev. (IV).

3. Programul prelegerilor publice de D. I. Mendeleev despre chimie pentru 1872/73. Manuscrisul lui D. I. Mendeleev (I).

4. Programul prelegerilor publice de D. I. Mendeleev despre chimie pentru 1873/74. Manuscrisul lui D. I. Mendeleev (I).

5. Schițe și programul prelegerii publice a lui D. I. Mendeleev „Despre mișcările invizibile”. 1882 (I).

44*

LISTA TERMENILOR ȘI SIMBOLULOR ÎNVECHIȚI

Termeni învechiți

Antimoniu - antimoniu.

Arsenicul este arsen.

Atomicitate - valență, în principal pe hidrogen.

Compuși atomici - formați prin legătura directă a elementelor (adică atomi individuali datorită saturației atomicității lor de bază).

Wolf - wolfram.

Argila este aluminiu.

Gliciul este beriliu.

Didimiu, didimiu - un presupus element, care s-a dovedit a fi un amestec de două elemente diferite (Pr și Nd).

Ilmeniul este un element ipotetic a cărui descoperire nu a fost confirmată.

Mercurul este mercur.

Compuși moleculari - formați prin combinarea directă a moleculelor diferitelor substanțe, și nu datorită atomicității de bază a elementelor.

Pai - greutate atomică sau atom (uneori, dar rar - echivalentul).

Greutatea comună - greutatea atomică (uneori, dar rar - greutate echivalentă).

Potasiu - potasiu.

Saturn este plumb.

Siliciu - siliciu

Sodiul este sodiu.

Elementele tipice sunt cele mai ușoare * elemente ale primelor perioade din sistemul de la H la Na.

Tipuri - patru substanțe: H2, HC1, H2O, NH3 (după Gerard) și a cincea: CH4 (după Kekule), în conformitate cu compoziția și transformările (chimice) din care se presupune că se formează toți ceilalți compuși.

Tungsten - wolfram.

Forme compuse - compuși ai unui element R dat cu alte elemente (O, H, C1 etc.) de diferite compoziții, exprimate prin formulele generale: RX, RX2, RX3 etc. până la RX8, unde X \u003d H, C1, i / 2O etc. De exemplu, R2O5 - pentru oxizi pentavalenti.

Zirconul este zirconiu dacă denotă un element.

Biblioteca „Runiverse”

Liste de clarificări editoriale

693

O particulă este o moleculă.   elemente, luate înaintea lor

Parțial - molecular.   separare pentru independent

Erbiul este un amestec de erbiu, iterbiu și un element nechimic.

care alt pământ rar Efil - etil.

Simboluri învechite și rar folosite

Am = NIÍ4 (amoniu).

Bo \u003d B (bor).

Cy = CN (cian).

Di = Pr + Nd ("didim").

Et = C2H5 (etil).

Fl = F (fluor).

Gl = Be (beriliu).

P =? ("ilmenium").

Ka \u003d K (potasiu).

Me = CH3 (metil).

Ni=Nb (niobiu în acele cazuri când se scrie lângă Ta).

Ph == P (fosfor).

P1 = Pd (paladiu).

R, Ro = Rh (rodiu).

Rh == Ru (ruteniu când rodiu se scrie Ro).

Tag = Th (terbiu).

Ur = U (uraniu).

Va = V (vanadiu).

Wo, Wofl = W (wolfram),

Yt = Y (itriu).

Π = (ponderea cotă).

LISTA NUMELOR ȘI SIMBOLURILOR ABREVIATE

Denumiri abreviate ale surselor literare

Colecții de lucrări ale lui D. I. Mendeleev

sat. 1926 - D. I. Mendeleev. Legea periodică. Ed. B. N. Menshutkina. Seria „Clasici ale științelor naturale”, carte. 15, GIZ, 1926.

sat. 1931 - D. I. Mendeleev. Studiul soluțiilor apoase. Corelarea proprietăților cu greutatea atomică a elementelor. Sistem natural de elemente. Valabilitatea periodică a elementelor chimice (locuri selectate). Note de D. L. Talmud. Seria „Clasici ale științei mondiale”. Anexă la jurnal. „Mesagerul cunoașterii”, Lenoblizdat, 1931.

sat. 1934 - D. I. Mendeleev. Legea periodică. 1834-1934. Alcătuit de M. P. Dukelsky, A. V. Rakovsky, Yu. B. Rumer. Goshimizdat, 1934.

T. II - D. I. Mendeleev. Lucrări alese, vol. II. Legea periodică. Colectat și editat de Prof. V. Ya. Kurbatov. Goshimtekhizdat, Leningrad. departament, 1934.

Materiale de arhivă ale lui D. I. Mendeleev

Arhiva, vol. I - Arhiva lui D. I. Mendeleev, vol. I. Materiale autobiografice. Colectarea documentelor. Leningrad. stat un-t im. A. A. Zhdanova. Muzeul-arhivă a lui D. I. Mendeleev. Leningrad, 1951.

Arhiva științifică, vol. I - D. I. Mendeleev. Arhiva științifică, vol. I. Drept periodic. Sistem natural de elemente. Manuscrise și tabele. 1869-1871. Ed. Academia de Științe a URSS, 1953.

Lucrări colectate ale lui D. I. Mendeleev

i. I, vol. III-XXV - D. I. Mendeleev. Lucrări (vol. III se numește volumul III din „Opere alese”). Ed. Goshimtekhizdat, Leningrad. otd. (vol. I-VII, 1934-1937) și Ed. Academia de Științe a URSS (vol. Vili-XXV, 1947-1955); vol. II din această lucrare adunată este enumerată mai sus printre colecții.

Biblioteca „Runivers1”

Abrevieri

695

Reviste și anuare

ZhRHO - Jurnalul Societății Ruse de Chimie.

ZhRHO i FO – Jurnalul Societății Ruse de Chimice și Societății de Fizică.

ZhRFKhO - Jurnalul Societății Ruse de Fizică și Chimie.

Ann. Ch. et Phys. Annales de Chimie et de Physique, Paris.

Arhive - Archives des sciences physiques et naturelles.

Berichte-Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Buletin sau Buletin - Bulletin de PAcadémie des Sciences de St. Petersburg Chim. Știri - Știrile chimice și Jurnalul de științe fizice.

Compt. Rend, sau CR - Comptes rendus de PAcadémie des Sciences, Paris. Jahresbericht-Jahresbericht fur Fortschritte der physischen Wissenschaften (mai târziu der Chemie und Mineralogie), herausgegeben von JJ Berzelius (înainte de 1848), von Liebig und Corr (din 1849), Thübingen.

Jurnal f. pr. Ch. или J. f. pr. Ch. – Jurnal de chimie practică de Otto Linné Erdmann.

L'Institut – L'Institut, Journal des Académies et sociétés scientifiques de la France et de PEtranger, Paris.

Liebig's Annalen, или Анналы Либиха – Annalen der Chemie und Pharmacie, editat de Liebig și Wohler, Heidelberg

Mélanges – Mélanges physiques et chimiques.

Phil. Mag. – Revista filozofică și Jurnalul de știință.

Phil. Trans. – Tranzacții filosofice ale Societății Regale din Londra.

pog Ann., или Анналы ПоGGендорфа – Analele de fizică și chimie, publicată la Berlin de JC Poggendorff, Leipzig.

Zf Ch — Journal of Chemistry.

Прочие сокращения

RCS - Societatea Rusă de Chimie.

RFO - Societatea Rusă de Fizică.

RFHO - Societatea Rusă de Fizică și Chimie.

Muzeu-arhivă la Universitatea de Stat din Leningrad - Muzeul-arhivă a lui D. I. Mendeleev la Universitatea de Stat din Leningrad. A. A. Zhdanova.

U. Despre. - volum specific.

A. c.—greutate atomică.

(p. - fotocopie (numărul este indicat cu caractere cursive, de exemplu: f. 1).

Artă. - articol (decesul este indicat cu caractere aldine, de exemplu: articolul 1).

ext. - adăugare (numărul și secțiunea sunt indicate cu caractere aldine. De exemplu, adăugarea 2t înseamnă că se înțelege adăugarea 2 din secțiunea M),

NAME INDEX* pentru ambele volume

* Sunt indicate numele care se regăsesc în lucrările lui D. I. Mendeleev în transcrierea adoptată de acesta. În cazul transcripției diferite, numele sunt date ca referințe. Între paranteze sunt numele unor oameni de știință străini în transcrierea originală. Numerele în cursive indică paginile din volumul principal, în limba romană cele secundare.

LISTA ILUSTRAȚIILOR

Fotocopii *

* Pentru începutul listei de fotocopii, vezi p. 826 din volumul principal.

7G8

Lista ilustrațiilor

Biblioteca „Runivers1”

CONŢINUT

ANEXĂ

Chagt complementar

Biblioteca „Runiverse”

Dmitri Ivanovici Mendeleev

Legea periodică

Materiale suplimentare Aprobate pentru publicare de către Consiliul de redacție a seriei „Știința științei” a Academiei de Științe a URSS

*

Editor editura D. N. Tristanov Editor tehnic Ya. D. Novichkova

RISO AN URSS Nr 1-1 ?6 V Predat r set 4/1 1D 60. Semnat până la capăt 14/XG 1 oră Format 70 x 92ι/1β. Pech. l. 44,54-7 incl. = 52,55 l. 4-7 incl.

Uch-publ. l. 40.6 4-7 plasturi.

Tiraj 4000 de exemplare. Ed. Nr 2998. Tip. zak. nr. 742.

Preț 31 de ruble, de la 1.1 iunie 61 3 ruble. 10 cop.

"

Editura Academiei de Științe a URSS Moscova. B-G4, banda Podsosensky, 21

prima tavă. Editori ci la Academia de Științe a URSS

Leningrad, V-34, linia 9, 12